

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени В. Н. Каразина

**В. В. Власов**

**Физико-химические процессы в  
низкотемпературной плазме  
(основы плазмохимии)**

**Харьков – 2011**

1.	Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме.....	4
2.	Электронное строение атомов.....	8
	2.1. Уравнение Шредингера. Понятие атомной орбитали (АО). Формы АО .....	8
	2.2. Узловые поверхности .....	10
	2.3. Принципы заполнения АО.....	13
	2.4. Валентность.....	14
	2.5. Спектральные термы .....	18
3.	Электронное строение молекул. Метод линейных комбинаций атомных орбиталей .....	19
	3.1. Метод линейных комбинаций атомных орбиталей.....	20
	3.2. Молекулярные термы .....	23
4.	Метод валентных связей. Ковалентная связь .....	24
	4.1. Ковалентная связь .....	27
	4.1.1. Сопряженные ковалентные связи .....	29
	4.1.2. Характеристики ковалентных связей .....	30
	4.1.3. Направленность химических связей и структура молекул. Полярные и неполярные молекулы .....	31
	4.1.4. Гибридизация атомных орбиталей .....	34
5.	Донорно-акцепторная и ионная связи .....	36
	5.1. Донорно-акцепторная связь .....	36
	5.2. Ионная связь .....	41
6.	Водородная связь. Межмолекулярное взаимодействие. Клатраты ...	44
	6.1. Водородная связь .....	44
	6.2. Межмолекулярное взаимодействие .....	49
	6.3. Соединения включения. Клатраты .....	52
7.	Новые аллотропные формы углерода .....	54
	7.1. Фуллерены .....	54
	7.2. Углеродные нанотрубки и нановолокна .....	61
8.	Химическое равновесие в смеси идеальных газов. Закон действующих масс. Константа химического равновесия .....	64
9.	Расчет равновесного состава плазмохимической системы для получения циановодорода HCN и ацетилена C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> из метана CH <sub>4</sub> в азотной плазме. Методы вычисления константы химического равновесия .....	73
	9.1. Некоторые методы вычисления константы химического равновесия .....	76
10.	Теплота реакции. Уравнение Вант-Гоффа .....	83
11.	Ионизационное равновесие. Уравнение Саха .....	86
12.	Примеры вычисления некоторых термодинамических параметров для реакции диссоциации молекулярного водорода $H_2 \rightleftharpoons 2H$ .....	90
13.	Основы неравновесной термодинамики .....	101
	13.1. Основные уравнения неравновесной химической	

	термодинамики .....	112
14.	Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Кинетический порядок реакции. Правило Вант-Гоффа. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса .....	116
	14.1. <i>Зависимость скорости химической реакции от</i> <i>температуры. Уравнение Аррениуса</i> .....	122
	14.2. <i>Правило Вант-Гоффа</i> .....	124
15.	Теория столкновений в химической кинетике .....	124
16.	Теория переходного состояния .....	127
	16.1. <i>Теория переходного состояния мономолекулярных реакций</i> .	133
17.	Реакции с нетермической активацией. Реакции в газовом разряде. Определение константы скорости в неравновесной химической кинетике .....	135
18.	О влиянии функции распределения электронов по энергии на константу скорости химической реакции .....	142
	Литература .....	148
	Приложение 1. Формулы, используемые в тексте .....	150
	Приложение 2. Фундаментальные физические постоянные .....	153
	Приложение 3. Высокочастотный плазмотрон индукционного типа	154
	Приложение 4. Рабочая программа учебной дисциплины «Физико- химические процессы в низкотемпературной плазме» (основы плазмохимии) .....	156

## **1. Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме**

Этот курс лекций читается на кафедре физики плазмы Харьковского университета с 1988 года. Автору не известны учебные заведения, в которых читался бы аналогичный курс. Программа курса лекций обсуждалась с Л. С. Полаком и с одним из ближайших его учеников Д. И. Словецким. Курс лекций состоит из двух основных частей – строение атомов и молекул, механизмы взаимодействия атомов и молекул, а также химической термодинамики и кинетики. Обсуждаются особенности реакций с нетермической активацией и реакций в газовом разряде, в частности. Курс рассчитан на студентов физических специальностей, знакомых с курсами квантовой механики, термодинамики и статистической физики, физической кинетики.

Мы являемся свидетелями достаточно широкомасштабных исследований различных физико-химических процессов во многих странах мира, процессов, происходящих в химически активных средах, находящихся в плазменном состоянии. На основе этих исследований во всем мире создаются новые технологии (их называют высокими технологиями), которые находят все более широкое применение в различных химических производствах, их широко используют при обработке материалов, при создании лазерной техники, в смежных областях науки и техники, в микроэлектронике, при получения новых материалов, обладающих подчас удивительными свойствами. Плазмохимический механизм рассматривается в качестве одного из основных, с которым связывают поступление примесей в плазму крупных термоядерных установок [1]. Внедрение в народное хозяйство принципиально новых технологий, в том числе плазмохимических, позволяет многократно повысить производительность труда, поднять эффективность использования ресурсов, является одной из основных задач ускорения научно-технического прогресса.

Сами термины «плазмохимия», «плазмохимические процессы» и «плазмохимические реакции» появились в отечественной литературе в середине 60-х годов теперь уже прошлого столетия после опубликования монографии [2] и связываются с именем Льва Соломоновича Полака (1908 – 2002). Это новое научное направление возникло на стыке физики плазмы и химии (в сочетании с другими разделами физики – физикой газового разряда и элементарных взаимодействий, термодинамикой и кинетикой, оптикой и др.). В плазмохимии рассматриваются специфические химические объекты, особенности которых заключаются в том, что химические реакции протекают в плазме, причем физические и химические явления, как правило, не могут рассматриваться независимо [3].

Чем же обусловлен такой интерес к плазмохимии (или химии высоких энергий), которая занимается изучением химических превращений в условиях, когда плазма является энергоносителем либо одним из реагентов? Используемая в плазмохимических процессах плазма характеризуется значениями энергии электронов порядка  $0,1 \div 10$  эВ, энергии тяжелых частиц, как правило, меньше. С точки зрения физика – это низкотемпературная плазма. Однако химики говорят о химических процессах, протекающих при высоких энергиях частиц, так как в

традиционных химических технологиях характерные энергии частиц лежат в интервале сотен – нескольких тысяч градусов Кельвина.

Во-первых, сейчас уже можно говорить о достаточной разработке многих плазмохимических процессов, в числе которых такие важные с практической точки зрения процессы, как получение окиси азота из воздуха, ацетилена и этилена из природного газа, тонких пленок металлов и диэлектриков для целей упрочнения поверхности материалов и в производстве изделий микроэлектроники, при легировании полупроводников и многие другие. Создание достаточно простых, надежных и эффективных генераторов низкотемпературной плазмы, а также изложенное выше позволило создать и освоить новую химическую технологию – технологию плазмохимическую.

Во-вторых, интерес к плазмохимическим процессам объясняется возможностью вклада в систему реагентов исключительно больших по сравнению с традиционными химическими процессами энергий. Вследствие этого характерные скорости плазмохимических реакций значительно превышают скорости соответствующих химических процессов [4]. Наконец, большинство плазмохимических процессов проходят через меньшее число стадий, что при их практической реализации требует использования менее громоздкой аппаратуры. Плазмохимические технологии позволяют вовлекать в производство отходы традиционных химических производств, более доступное сырье, так как плазмохимические процессы менее чувствительны к примесям. Незаменима плазмохимическая технология там, где есть необходимость в получении чистых и сверхчистых материалов, в полупроводниковом производстве и т. д.

Важной особенностью плазмохимических технологий является отсутствие или значительно меньшее негативное воздействие на окружающую среду.

Перспективными с практической точки зрения считаются те плазмохимические технологии, которым присуще следующее:

- равновесие химической реакции смещено в сторону высоких температур;
- скорости реакций заметно возрастают с повышением температуры, химические реакции протекают за время, равные примерно  $10^{-3} \div 10^{-5}$  сек;
- высокие выходы продуктов реакции достигаются в существенно неравновесных условиях;
- используется доступное и дешевое сырье;
- имеется необходимость получения чистых и сверхчистых, а также принципиально новых материалов [31].

По сравнению с классическими химическими процессами плазмохимические характеризуются рядом особенностей, которые кратко можно сформулировать следующим образом:

- существенная роль, наряду с кулоновскими соударениями, соударений неупругих;
- сближение характерных времен одновременно протекающих химических и физических процессов, например химической реакции и колебательной релаксации;
- существенный разрыв температур, участвующих в химическом взаимодействии подсистем;
- многоканальность процессов [29].

В связи с этими особенностями становится очевидной ограниченная применимость законов классической равновесной химической кинетики для описания многих плазмохимических процессов и насущная необходимость широкого исследования систем неравновесных.

Неравновесные системы характеризуются разрывом энергии подсистем (электронов, ионов различных сортов, атомов, молекул в нормальном и возбужденном по различным степеням свободы состояниях, радикалов (радикал – от лат. *radicalis* – коренной) – осколок молекулы, неустойчивая частица с избыточной энергией или устойчивая группа атомов в молекуле, переходящая без изменений из одного химического соединения в другое, например, метил  $\text{CH}_3$ , метилен  $\text{CH}_2$ ) и отклонением функции распределения частиц по энергии от равновесной. Такие неравновесные химические системы реализуются в различных областях тлеющего разряда, в высокочастотном и импульсном разрядах, под действием лазерного излучения и т. д. Равновесная (квазиравновесная) плазма характерна для дуговых плазматронов на постоянном или переменном токе при атмосферном давлении.

Для квазиравновесной плазмы оптимальные условия проведения процесса могут быть в общих чертах определены на основе термодинамических расчетов (оптимизация проводится по энергозатратам, по выходу целевого продукта) [18]. Пользуясь уравнением аррениусовой кинетики, можно вычислить константу скорости химической реакции. Из опыта известно, что закон Аррениуса в равновесных системах «работает» до температуры около  $2 \cdot 10^3$  °К). Для неравновесных систем задача оптимизации существенно сложнее, она предполагает звание параметров системы (параметров плазмы, функций распределения частиц по энергии, напряженности электрического поля и других внешних параметров разряда). Расчет кинетики физико-химических процессов затруднен из-за слабого развития неравновесной химической кинетики. Поэтому до настоящего времени разработка и оптимизация плазмохимических процессов проводятся чисто эмпирическим путем. Из-за сложности процессов в неравновесной химически активной плазме оптимизация может быть проведена для конкретных экспериментальных условий; перенос результатов на другие устройства с изменением масштаба, моделирование процессов затруднены.

Но, как свидетельствуют литературные данные, в неравновесных условиях можно получить совершенно новые химические соединения (например,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{O}_3\text{F}_2$ ,  $\text{O}_4\text{F}_2$ ), достичь высокого выхода целевых продуктов ( $\text{C}_2\text{F}_4$  из  $\text{CF}_4$ , например), получить значительную концентрацию радикалов и с их участием провести химические реакции, равновесие которых сдвинуто в сторону образования целевых продуктов. Ясно, что для описания подобных систем знание только равновесной химической термодинамики и кинетики не достаточно.

В связи с перечисленными выше особенностями плазмохимических процессов можно назвать те разделы физики и химии, которые необходимо привлекать при исследовании плазмохимических процессов. Прежде всего, это квантовая механика, позволяющая понять электронное строение атомов и молекул. Это физика газового разряда и элементарных взаимодействий в плазме. Какие плазменные источники используются в плазмохимических технологиях?

Это источники, в основе которых лежат тлеющие разряды, электродуговые, вакуумные, работающие при пониженном и атмосферном давлении, разряды на постоянном и переменном токе, высокочастотные и сверхвысокочастотные, импульсные и стационарные, лазеры и плазмотроны (генераторы низкотемпературной плазмы). Плазмохимические процессы, как и химические, осуществляются в специальных реакторах, устройство которых, тем не менее, имеет ряд особенностей. При исследовании процессов, протекающих в различных газоразрядных условиях, необходимы знания элементарных (столкновительных) процессов, происходящих как в исследуемом объеме, так и на поверхностях электродов и стенок устройства. Необходимо также владеть методами измерения параметров химически активной плазмы, для чего привлекаются диагностические методики как из физики плазмы, так и из физической химии. В расчетах параметров плазмохимических процессов используются методы термодинамики и кинетики не только равновесных, но и неравновесных систем.

Как видно, даже простое перечисление особенностей плазмохимических (ПХ) процессов и тех разделов физики и химии, которые необходимо привлекать для понимания происходящего в плазмохимических системах, говорит о сложности подобных процессов, являющихся предметом исследования этого научного направления – плазмохимии.

Вопросам развития ПХ технологий во всем мире уделяется большое внимание. За исторически короткий срок разработаны и внедрены в промышленное производство различные процессы, например, получения мелкодисперсных материалов (порошковая металлургия), получения сфероидальных частиц тугоплавких материалов, ПХ процессов получения оксидов азота из воздуха и смесей азота и кислорода для последующего получения азотной кислоты. Практическая значимость последнего процесса связана с практически неисчерпаемыми запасами сырья, простота технологической схемы процесса и оборудования, возможность строительства производства в непосредственной близости от потребителя. Плазмохимические методы могут применяться при получении различных веществ (нитридов, карбидов, фторидов, металлоорганических соединений, большого количества органических и неорганических соединений). Хорошо известен и широко применяется разработанный впервые в Харькове в Физико-техническом институте так называемый метод КИБ (метод конденсации и ионной бомбардировки) для получения различных покрытий, в частности, нитрида титана, алмазоподобных пленок и др. Наконец, ПХ методы нашли применение при обработке материалов, при травлении поверхности, в микроэлектронике, что позволило создавать уникальные по своим параметрам элементы (микросхемы → субмикронные структуры). В результате мы являемся свидетелями поразжающего воображение развития вычислительной техники. А в основе ПХ метода травления материалов лежит химический процесс взаимодействия плазмообразующего газа с материалом подложки с образованием летучих соединений по схеме  $A(г) + B(тв) \rightarrow C(г)\uparrow$ . Плазмохимические методы позволили получить углерод в новом энергетическом состоянии, так называемые фуллерены, нанотрубки и др.

Что касается технологии плазмохимического процесса, то общая его схема принципиально не отличается от технологии процесса химического. На рисунке 1.1 показана схема технологии процесса химического [18]. Видно, что



Рис. 1.1. Технологическая схема химического процесса

обязательными стадиями процесса являются первая и третья, связанные с подготовкой сырья и сохранением целевого продукта. Конечно, плазмохимический реактор отличается от химического, однако на этом отличия заканчиваются. Как и в процессе химическом, для проведения процесса плазмохимического необходима энергия, при наличии рециклинга эффективность процесса существенно возрастает.

## 2. Электронное строение атомов

В начале XX века благодаря опытам Резерфорда (1911 г.) утвердилась планетарная модель атома. Однако эта модель не укладывалась в рамки классической электродинамики, согласно которой электрон, движущийся по окружности, будет излучать энергию. Как следствие, электрон должен, двигаясь по спирали, приближаться к ядру. Кроме этого, классическая электродинамика не могла объяснить самого факта существования атома водорода в устойчивом состоянии и линейчатого спектра излучения при возбуждении.

Только после построения квантово-механической теории строения атомов и молекул благодаря работам Н. Бора, Луи де Бройля, Э. Шредингера, В. Гейзенберга, М. Планка, А. Эйнштейна удалось объяснить линейчатый характер спектра излучения атомов, наличие в этих спектрах дублетов и, наконец, происхождение химической связи.

### 2.1. Уравнение Шредингера. Понятие атомной орбитали (АО). Формы АО

Движение микрочастиц в квантовой механике описывается уравнением Шредингера [5]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

где  $\psi$  – волновая функция (была впервые введена Э. Шредингером в 1926 г.),  $U$  – потенциальная энергия частицы,  $E$  – полная энергия,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса частицы.

Уравнение Шредингера представляет собой не что иное, как закон сохранения энергии. Решение уравнения Шредингера с граничными условиями



(1.  $\psi_{\infty}=0$ . 2.  $\psi$  должна быть однозначно определена в любой точке пространства. 3.  $\psi$  должна быть непрерывной) для конкретного атома позволяет получить информацию о координатах каждого из электронов в атоме. Таким образом, волновая функция количественно описывает движение электрона. Физически квадрат модуля волновой функции  $|\psi|^2$  определяет вероятность нахождения электрона в данной точке пространства. Такое вероятностное описание движения электрона приводит к представлению о том, что электрон как бы «размазан» в пространстве и образует электронное облако определенной формы, плотность которого в разных точках определяется величиной  $|\psi|^2$ . Если в модели Резерфорда речь шла об «орбите» электрона, то в представлении квантово-механическом говорят об «орбиталях», атомной или молекулярной. Термин этот был введен Малликеном и, как видим, он не содержит представления о траектории движения электрона. Вот как определил само понятие «атомная орбиталь» Роберт С. Малликен в своей Нобелевской лекции по химии 1966 года [6]:

*«Орбиталь означает качественно нечто подобное орбите, или, более точно, нечто настолько близкое к орбите, насколько это возможно в квантовой механике. Еще более строго говоря, термин «орбиталь» представляет собой сокращенное обозначение одноэлектронной орбитальной волновой функции, или, иными словами, обозначение одноэлектронной орбитальной собственной функции. Последнее определение указывает нам на связь орбиталей с так называемыми характеристическими решениями, т. е. с собственными функциями квантово-механического волнового уравнения Шредингера для отдельного электрона в атоме или молекуле.*

*По образному выражению Ван-Флека, система орбиталей передает картину электронной населенности. Ко всем орбиталям, как атомным, так и молекулярным, применимо очень жесткое правило (принцип Паули), согласно которому каждая орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами. Другими словами, орбиталь свободна, занята одним электроном или занята двумя электронами. Каждый электрон обладает спином, подобно тому, как Земля обладает моментом количества движения за счет вращения вокруг своей оси; при этом, если на одной орбитали расположены два электрона, то их спины направлены противоположно друг другу.*

*Атомную орбиталь лучше всего выбирать так, чтобы она была собственной функцией одноэлектронного уравнения Шредингера, учитывающего притяжение рассматриваемого электрона к ядру плюс усредненное отталкивание со стороны всех остальных электронов. Следуя Хартри, это среднее поле называют с а м о с о г л а с о в а н н ы м – в соответствии со способом вычислений, при котором распределяют все электроны по некоторым орбиталям, а затем находят эти орбитали поочередно для каждого электрона.»*

Математические трудности, которые возникают при решении уравнения Шредингера для сложных систем, обуславливают тот факт, что сегодня точное решение уравнения найдено только для простых систем типа  $H$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$ . С

помощью ЭВМ были проведены расчеты таких многоэлектронных молекул, как окись углерода CO, метан CH<sub>4</sub>, вода H<sub>2</sub>O и др.

Из уравнения Шредингера следует, что состояния связанного электрона дискретны и определяются главным  $n$ , орбитальным  $l$  и магнитным  $m$  квантовыми числами. Кроме этих трех квантовых чисел, для характеристики состояния электрона необходимо учитывать еще спиновое квантовое число  $s$ .

Главное квантовое число  $n$  определяет энергию электрона в водородоподобных атомах (He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>, ...):

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad (2.2)$$

где  $\mu = \frac{Mt}{M+t}$  – приведенная масса,  $M$  – масса ядра,  $t$  – масса электрона,  $z$  – заряд ядра.

Из (2.2) видно, что чем больше значение  $n$ , тем меньше энергия связи электрона;  $n$  может принимать любые целые значения: 1, 2, 3, ... . В правой части уравнения (2.2) стоит знак «минус», так как здесь за состояние с нулевой энергией принимается такое, при котором электрон удален от атома в бесконечность, а удаление электрона в бесконечность требует затрат энергии. Наибольшая энергия системы электрон-ядро принимается равной нулю. Поэтому во всех других состояниях с меньшей энергией она должна быть меньше нуля [5].

## 2.2. Узловые поверхности

Значение  $n$  определяет также число узловых поверхностей. Узловой поверхностью или узлом называют область, где величина  $\psi^2$  обращается в нуль [7]. Проходя через узел, волновая функция меняет фазу. Существует два типа узлов – радиальный (сферический по форме) и угловой (плоскость, проведенная через центр орбитали). Знаками «+» и «-» на рис. 2.1 обозначены

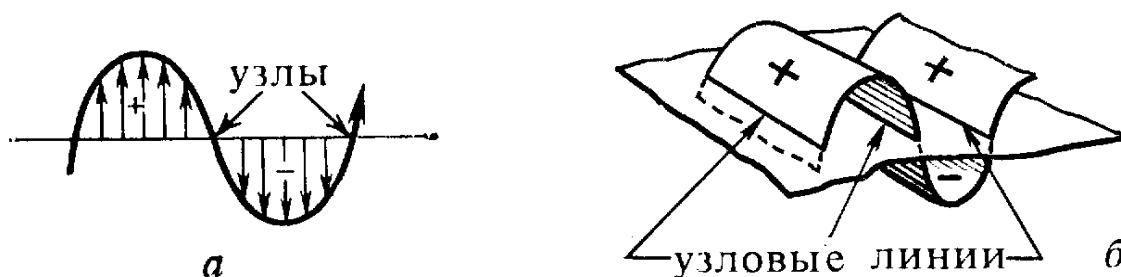


Рис. 2.1. Перемена знака волны при переходе через узел (а) и узловую поверхность (б)

знаки фазы волновой функции.

Орбитальное (азимутальное, побочное) квантовое число  $l$  является мерой орбитального момента электрона, оно определяет форму орбитали, принимает значения от 0 до  $n-1$ .

Как и  $n$ , орбитальное квантовое число  $l$  характеризует узловую картину орбитали. Существует  $l$  плоских узловых поверхностей, зависящих от угла. Так как имеется всего  $n$  узловых поверхностей, то узловых поверхностей без угловой зависимости (сферически симметричных) существует  $(n-l)$ . Рассмотрим пример, когда  $n=2$ . В этом случае  $l$  принимает значения 0 либо 1.

При  $l = 0$  ангулярных (плоских) узлов не существует, а обе узловые поверхности будут радиального типа (в виде сферы), причем одна из них лежит на  $r = \infty$ . При  $l = 1$  одна из узловых поверхностей ангулярная (в виде плоскости), вторая – радиальная ( $n - l = 1$ ) и также уходит на бесконечность. Рис. 2.2 иллюстрирует изложенное выше [8].

Орбитальный момент количества движения электрона определяется значением числа  $l$ :

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell+1)}. \quad (2.3)$$

Таким образом, квантовые числа  $n$  и  $l$  определяют энергетический уровень электрона.

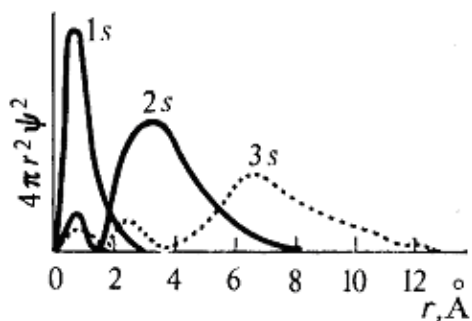


Рис. 2.2. Кривые распределения вероятности нахождения электрона на s-орбиталях

Влияние числа  $n$  на энергию электрона более заметное, тем не менее электрон с большим  $l$  может оказаться на более высоком энергетическом уровне, чем электрон с большим  $n$ , но с меньшим  $l$ . По мере возрастания значений  $n$  и  $l$  уменьшается разница между последовательными уровнями энергии. При больших  $n$  эти уровни совпадают.

на одну из осей координат (например, на ось  $z$ ):

$$M_z = m \frac{h}{2\pi}. \quad (2.4)$$

Число  $m$  принимает значения от  $-l$  до  $+l$ . Например, при  $l = 3$  число  $m$  может принимать значения  $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ . Орбитали с разными значениями числа  $m$  отличаются ориентацией в пространстве. Так, три орбитали  $2p$  с  $m = 0, \pm 1$  ориентированы вдоль соответствующих осей системы координат и обозначаются  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  (рис. 2.3).

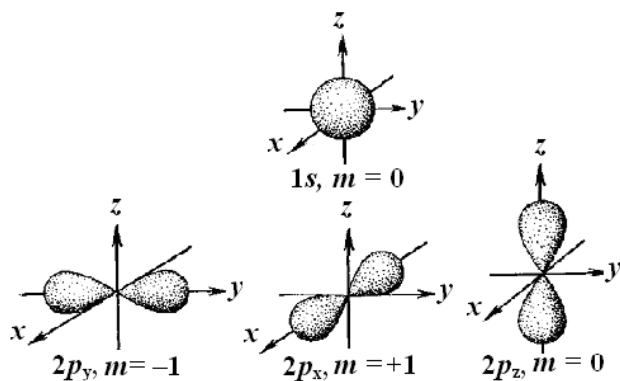


Рис. 2.3. Формы s- и p-орбиталей

Ясно, что для  $n = 1$  возможно существование только одной орбитали ( $n = 1, l = 0, m = 0$ ), а для  $n = 2$  – четырех ( $n = 2, l = 0, m = 0$  и  $l = 1, m = 0, -1, +1$ ). В общем случае, число возможных орбиталей для данного значения  $n$  равно  $n^2$ .

Наконец, спиновое квантовое число  $s$  определяет собственный момент количества движения электрона, проекция которого на ось имеет значение

$$M_z^s = s \frac{h}{2\pi}, \quad (2.5)$$

где  $s = \pm 1/2$ . Знаки  $\pm$  соответствуют двум противоположным направлениям вращения электрона. Часто спины электронов обозначают стрелками:  $\uparrow \downarrow$ .

Таким образом, полная характеристика движения электрона в атоме производится с помощью четырех квантовых чисел:  $n, l, m$  и  $s$  (не следует путать обозначение квантового числа  $s$  с буквенным обозначением состояния электрона  $l = 0$ ).

Энергия электрона в атоме водорода определяется только главным квантовым числом, другие квантовые числа определяют различные, возможные состояния электрона с одинаковой энергией. Такие состояния называют вырожденными. При попадании атома водорода в электрическое (эффект Штарка) или магнитное (эффект Зеемана) поля электроны с различными  $l, m$  и  $s$  введут себя по-разному, что приводит к различию энергии этих электронов. Говорят о снятии вырождения. Эти эффекты нашли свое применение в спектроскопии.

Для всех более сложных по сравнению с водородом атомов (для многоэлектронных атомов), уравнение Шредингера практически не может быть

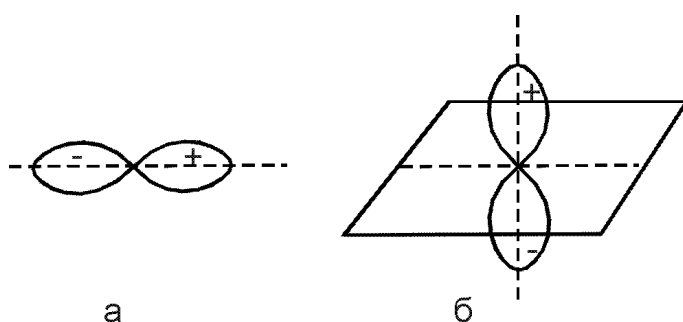


Рис. 2.4. Ось (а) и плоскость (б) симметрии  $2p$ -орбитали

решено даже численными методами. В таких системах на движение каждого электрона оказывают влияние, кроме ядра, и все другие электроны. При этом энергия электрона определяется не только главным, но и орбитальными квантовыми числами. Приближенно энергию и волновые функции стационарных состояний электронов можно вычислять методом самосогласованного поля

[5].

Важную роль в процессе взаимодействия атомных орбиталей играет их симметрия, так как процесс образования молекулярных орбиталей путем перекрывания или смещения АО возможен только при наличии общих элементов симметрии. Атомная орбиталь может быть симметричной или асимметричной по отношению к оси симметрии или плоскости симметрии, проходящей по узловой плоскости и перпендикулярной оси симметрии (рис. 2.4). С этих позиций  $s$ -атомная орбиталь полностью симметрична, а  $p$ -орбиталь симметрична по отношению к оси симметрии и асимметрична по отношению к плоскости симметрии.

Для характеристики состояния электрона в атоме значение  $n$  записывают цифрой, а значения  $l$  – строчными буквами по схеме:

$l = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$	$i$	$k$	$l$	$m$	$n$	$o$	$q$	$r$	$t$

Следовательно, состоянию с  $n=1, l=0$  соответствует запись  $1s$ , состоянию с  $n=2, l=1$  – запись  $2p$  и т. д.

Так как  $n$  определяет уровень энергии электрона, то об электронах с  $n=1$  говорят, что они находятся на  $K$ -уровне ( $k$ -оболочке), для  $n=2$  – на  $L$ -уровне,

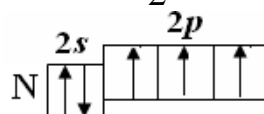
для  $n=3$  – на  $M$ -уровне и т. д. Каждый из уровней расщепляется на подуровни в соответствии со значением  $l$ .

Число электронов, которые находятся на данном подуровне, указывают цифрой вверху справа от буквы. Электронная конфигурация атома фтора, например, имеет следующий вид:  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Такая запись говорит о том, что атом F имеет два электрона в соответствии с  $n=1$ ,  $l=0$ , два электрона находятся на уровне  $n=2$  ( $L$ -уровень) и на подуровне с  $l=0$  ( $s$ -подуровень), пять электронов с  $n=2$  и  $l=1$ . Всего у атома F девять электронов. Обычно полностью заполненные оболочки не указывают, и сокращенная запись выглядит так:  $2s^2 2p^5$ . Заметим, что с точки зрения химической активности элемента важно как раз строение внешних уровней.

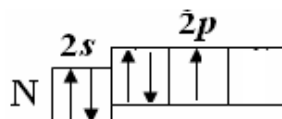
### 2.3. Принципы заполнения АО

Заполнение орбиталей электронами происходит в отрогом соответствии о тремя основными принципами [5]. Во-первых, заполнение орбиталей идет в порядке повышения их энергетических уровней:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$  (принцип устойчивости). Во-вторых, в соответствии о принципом Паули на одной орбитали не могут находиться электроны с одинаковыми квантовыми числами. Другими словами, в многоэлектронной системе электроны должны отличаться хотя бы одним квантовым числом. Наконец, при заполнении орбиталей электроны стремятся занять свободные орбитали сначала по одному с параллельными спинами, а затем только по второму с противоположным направлением спина (правило Хунда). Правило Хунда требует установления такого порядка, при котором суммарный спин имеет наибольшее значение, иначе заполнение орбитали будет идти в противоречии с принципом Паули.

В качестве примера покажем строение внешнего уровня атома азота –  $2s^2 2p^3$ . В соответствии с правилом Хунда строение уровня, при котором суммарный спин максимален ( $\sum s = +1\frac{1}{2}$ ), выглядят так:



А такое, например, расположение электронов по орбиталям не удовлетворяет правилу Хунда:



Видно, что электроны стремятся при заполнении орбиталей не образовывать пар, если такая возможность имеется.

Строение электронных оболочек атомов всей периодической системы элементов Д. И. Менделеева, находящихся в невозбужденном состоянии, можно найти, например в [8].

В процессе возбуждения атома (например, электронным ударом) происходит перераспределение электронной плотности, что приводит к изменению суммарного спина. В качестве примера покажем, как изменяется

строение внешнего уровня атома углерода при возбуждении (в невозбужденном состоянии электронная конфигурация атома  $C - 1s^2 2s^2 2p^2$ , в возбужденном  $C - 1s^2 2s^1 2p^3$ ):



В первом случае  $\sum s = 1$ , во втором –  $\sum s = 2$

#### 2.4. Валентность

Электронное строение атомов тесно связано с их способностью соединяться друг с другом, образуя молекулы. Это свойство атомов называется валентностью или ковалентностью [5].

Известны различные определения валентности (от лат. *valentia* – сила). Так, в Словаре иностранных слов дано такое определение понятия валентность – химическое свойство элемента, определяется числом атомов водорода, с которым соединяется один атом элемента. То же самое и в школьном учебнике по химии (свойство атомов химических элементов соединяться с определенным числом атомов других элементов). В Советском энциклопедическом словаре на стр. 190 читаем – валентность – мера способности атома химического элемента (или атомной группы) образовывать химические связи с другими атомами (или атомными группами). (Вместо валентности часто пользуются более узкими понятиями, например, степень окисления, координационное число). Наконец, валентность – мера химической активности элемента. У Ландау ([5]) – количественно валентность определяется удвоенным спином атома и, следовательно, электронным строением атома. (Цитата из Ландау: Способность атомов соединяться друг с другом связана, таким образом, с их спином (В. Гайтлер и Г. Лондон, 1927). Соединение происходит так, чтобы спины атомов взаимно скомпенсировались. В качестве количественной характеристики способности атомов к взаимному соединению удобно пользоваться целым числом – удвоенным спином атома. Это число совпадает с химической валентностью атома. При этом следует иметь в виду, что один и тот же атом может обладать различной валентностью в зависимости от того, в каком состоянии он находится.)

Как мы видим, подобные определения валентности достаточно расплывчаты, хотя и верны по сути (кроме определения Ландау!). Они не дают ответа на вопрос, а как определить валентность в сложных соединениях? Почему в разных соединениях один и тот же элемент проявляет различную валентность (например, NO и NO<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>). И, наконец, как быть в тех случаях, когда наблюдаемая структура вообще не может быть объяснена с помощью понятия «валентность».

По теории валентных связей ковалентную связь способны образовывать только неспаренные электроны ([7]). Они определяют число ковалентных связей данного атома с другими атомами, или другими словами, их ковалентность. Ковалентность атома определяется их строением. Например, элемент №3

таблицы Менделеева Li имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^1$ , число неспаренных электронов равно 1 и валентность (или ковалентность), соответственно также равна 1. Далее, следуя таблице Менделеева, ковалентность ряда элементов равна, соответственно:

Таблица 2.1.

Номер элемента	Символ элемента	Электронная конфигурация	Ковалентность
№4	Be	$1s^2 2s^2$	0
№5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	1
№6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	2
№7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	3
№8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	2
№9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	1
№10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	0

Подтверждением соответствующей валентности у Li (1), F (1), O (2), N (3) служат соединения  $Li_2$ , HF,  $H_2O$ ,  $NH_3$ .

Из анализа электронных конфигураций видно, что для изолированных атомов углерода C основным является двухковалентное (или двухвалентное) состояние, для B – 1 валентное, Be проявляет нулевую валентность. Между тем эти ковалентности не характерны для этих элементов. Чаще они проявляют другую валентность – C – 4, B – 3, Be – 2. Высшая валентность, как уже отмечалось, проявляется элементами в возбужденном состоянии. В общем случае это происходит тогда, когда затраты энергии, необходимые для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируются той энергией, которая выделяется при образовании химической связи. Энергия, необходимая для перехода атомов в возбужденное состояние равна в среднем нескольким сотням кДж/моль. Например,

Таблица 2.2.

Be ( $1s^2 2s^2$ ) + 324 кДж/моль	→	Be* ( $1s^2 2s^1 2p^1$ )
B ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ) + 523 кДж/моль	→	B* ( $1s^2 2s^1 2p^2$ )
C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) + 402 кДж/моль	→	C* ( $1s^2 2s^1 2p^3$ )

Таким образом, валентность определяется числом ковалентных связей, которые может образовать атом в соединениях. Число таких связей определяется числом неспаренных электронов в основном состоянии либо числом образовавшихся неспаренных электронов при переходе атома в возбужденное состояние.

Каждый атом, соединяясь с другим атомом, проявляет определенную валентность, причем при образовании молекулы валентные связи атомов должны взаимно насыщаться. Другими словами, при соединении все валентные связи участвующих во взаимодействии атомов должны быть заполнены. Так, в молекуле метана  $CH_4$  все четыре валентные связи углерода насыщаются четырьмя атомами водорода, имеющими валентность, равную единице. Таким образом, в приведенном выше примере с атомом углерода его валентность может быть равна 2 или 4 (вспомним окись CO и двуокись углерода  $CO_2$ ).

Физический смысл валентности подробнее можно рассмотреть на примере молекулы водорода  $H_2$  и сводится к способности атомов взаимодействовать с взаимно противоположными спинами с последующей их компенсацией. В зависимости от состояния один и тот же атом может проявлять ту или иную валентность. Поэтому валентность элементов, расположенных в разных группах периодической системы, главных или промежуточных, различна. Окончательно вопрос о значении валентности конкретного атома может быть решен только после тщательного анализа электронной конфигурации.

В таблице 2.3 представлены электронные конфигурации элементов главных групп (к ним относятся элементы, содержащие заполненные  $d$ - и  $f$ -оболочки или не содержащие их вообще) и их проявляемые валентности как в основном, так и в возбужденном состояниях.

Что касается элементов промежуточных групп, то здесь ситуация более сложная (элементы промежуточных групп обладают незаполненными  $d$ - и  $f$ -оболочками). Так как  $d$ - и  $f$ -электроны расположены достаточно глубоко в атоме, они слабо взаимодействуют с другими атомами в молекуле, валентность определяется  $s$ - и  $p$ -электронами незаполненных оболочек. Поэтому валентности их могут отличаться и на единицу, тогда как у элементов главных групп валентность отличается только на два (при возбуждении электрона с компенсированным спином освобождаются сразу спины двух электронов). Особенности изменения валентности у элементов промежуточных групп подробно описаны в [5].

Таблица 2.3

Электронные конфигурации элементов главных групп и их валентность.

	$s$	$s^2$	$s^2p$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$	
$n = 2$	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2$
3	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$	$2s^2p^6$
4	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$							$3s^2p^6$
4	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$	$3d^{10}$
5	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$							$4s^24p^6$
5	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$	$4d^{10}$
6	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$							$5s^25p^6$
6	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$	$4f^{14}5d^{10}$
7	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$							$6s^26p^6$
Термическое основание	${}^2S_{1/2}$	${}^1S_0$	${}^2P_{1/2}$	${}^3P_0$	${}^4S_{3/2}$	${}^3P_2$	${}^2P_{3/2}$	${}^1S_0$	
В	1	0	1	2	3	2	1	0	
Электронная конфигурация возбуждения	—	$sp$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^3s'$	$s^2p^3s'$ $sp^3s'p'$	$s^2p^4s'$ $s^2p^3s'p'$ $sp^3s'p'^2$	—	
В	0	2	3	4	5	4 6	3 5 7	0	



Примечание.

- Cu, Ag, Au могут проявлять валентность  $V > 1$ , так как в ряде соединений они ведут себя как элементы из промежуточных групп (Cu – как элементы группы Fe, Ag – группы Pd, Au – группы Pt),
- В и Al имеют валентность  $V = 3$ ,
- О проявляет валентность, равную только двум,
- $s'$ ,  $p'$  – условное обозначение состояний с главными квантовыми числами, на единицу большими, чем в состоянии  $s$  или  $p$ , соответственно,
- F всегда одновалентен.

При образовании молекулы валентные связи атомов должны взаимно насыщаться. Другими словами, при соединении все валентные связи, участвующих во взаимодействии атомов, должны быть заполнены. Так, в молекуле метана  $\text{CH}_4$  все четыре валентные связи углерода насыщаются четырьмя атомами водорода, имеющими валентность, равную единице.

Понятие «валентность», однако, не всегда позволяет понять происхождение того или иного соединения. В качестве примера можно вспомнить комплексные соединения, соединения с ионной связью, с дробной валентностью. Поэтому в таких случаях используют другое понятие – «степень окисления». Степень окисления – это условная величина заряда атома элемента в соединении, вычисленная в предположении, что оно состоит только из ионов [9]. При этом заряд атома водорода в молекуле полагается равным  $+1$ , а атома кислорода  $-2$ . Это определение отвергает существование большинства из известных соединений, соединений с ковалентной связью. Степень окисления в различных соединениях может как совпадать с валентностью, так и отличаться от последней. Например, в  $\text{CCl}_4$  атом углерода имеет валентность  $V = 4$  и его степень окисления равна  $+4$ , а в  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  углерод, оставаясь с  $V = 4$ , имеет следующие степени окисления, соответственно,  $-4$ ,  $-2$ ,  $0$  и  $+2$ . Точно также в  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  углероду, имеющий валентность  $V = 4$ , необходимо приписать степень окисления, соответственно,  $-4$ ,  $-3$ ,  $-2$  и  $-1$ . В молекулах  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NCl}_3$  число ковалентных связей, которыми может обладать азот, равно  $3$ , а степень окисления в этих молекулах равна, соответственно,  $-3$ ,  $0$ ,  $+3$ .

Если степень окисления совпадает с валентностью, то говорят о соединениях первого порядка ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и многие другие). В противном случае речь идет о соединениях высшего порядка [9].

Понятие «степень окисления» также определяется неоднозначно, поэтому приведем и другие определения. Окислительное число используется при составлении окислительно-восстановительных реакций. Степень окисления – условный показатель, характеризующий заряд атома в соединениях. В молекулах с ионной связью совпадает с зарядом атомов. В ковалентных соединениях за степень окисления принимают заряд, который получил бы атом, если бы все пары электронов, за счет которых возникает связь, были бы целиком переданы к более электроотрицательному атому ( $\text{HCl} - \text{COH} - (+1)$ ,  $\text{Cl} - (-1)$ ).

В кристаллографии используется другой термин – координационное число – число (КЧ) ближайших к данному атому или иону соседних атомов или ионов в

кристалле, находящихся от него на одинаковом расстоянии ( $\max KЧ = 12$ ). В химии – число лигандов, точнее атомов лигандов, связанных с центральным ионом в комплексных соединениях. Лиганды (от лат. *ligo* – связываю), в химических комплексных соединениях молекулы или ионы, непосредственно связанные с центральным атомом (комплексобразователем), например, в соединении  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  центральный атом – Co, а лиганды –  $(NH_3)$ .

### 2.5. Спектральные термы

При изменении состояния атома, переходе, например, из возбужденного состояния в нормальное, характеризуемое минимумом энергии и  $n=1$ , происходит излучение кванта энергии с частотой  $\nu$ , которая определяется формулой Планка

$$h\nu = E_k - E_i, \quad (2.6)$$

где  $k$  и  $i$  – номера уровней.

Дискретность энергетических уровней приводит к дискретности частот излучения атома:

$$\nu_{i,k} = \frac{2\pi^2 \mu z^2 e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (2.7)$$

где  $n_k > n_i$ .

Для атома водорода в видимой области наблюдается спектр, описываемый формулой Бальмера, в которой  $n_i = 2$ . В далекой ультрафиолетовой области наблюдается серия линий Лаймана ( $n_i = 1$ ), в инфракрасной – несколько серий: Пашена ( $n_i = 3$ ), Бреккета ( $n_i = 4$ ) и др.

Уровни энергий, характерные для данного состояния атома, называют термами или спектральными термами. Для многоэлектронных атомов, в случае, когда электростатическое взаимодействие электронов в атоме много больше магнитного (связь нормальная), орбитальные моменты отдельных электронов складываются в  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ , а спиновые – в полный спиновый момент  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ .

Тогда полный момент количества движения атома  $\vec{J}$  может быть получен путем векторного сложения  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  –  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . В этом случае уровни энергии атомов, или термы, обозначают следующим образом:

$$^{2S+1}L_J. \quad (2.8)$$

Для обозначения термов используют заглавные буквы латинского алфавита:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$$

$$S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \ K \ L \ M \ N \ O \ Q \ R \ T$$

Величина  $2S+1$  называется мультиплетностью терма и указывает число компонентов в тонкой структуре уровня, если  $S \leq L$ . При  $S \geq L$  число компонентов равно  $2L+1$ , однако и в этом случае мультиплетность равна  $2S+1$ . Если  $2S+1 = 1$ , терм называется синглетным, 2 – дублетным, 3 – триплетным, 4 – квартетным и т. д. Электронной конфигурации может соответствовать несколько термов. Терм с наименьшей энергией называют основным.

В атомах тяжелых элементов и многозарядных ионов магнитное спин-орбитальное взаимодействие оказывается эффективнее

электростатического. Возникающая в этом случае связь называется *jj*-связью, или аномальной связью. Систематика уровней энергии для атомов с *jj*-связью меняется.

В заключение приведем пример записи терма для атома фтора –  $^2P_{3/2}$ . Следовательно, атом фтора в основном состоянии характеризуется значениями моментов:  $L = 1$ ,  $J = 3/2$ ,  $S = 1/2$ .

Необходимо отметить, что большинство спектральных термов атомов являются вырожденными, т. е. несколько уровней энергии в данном состоянии близки. Разделение этих уровней происходит, если атом исследуемого элемента попадает в магнитное поле.

Кратность вырождения (статистический вес энергетического уровня) равна  $2J + 1$ . Например, уровни  $^1P_1$ ,  $^3P_1$ ,  $^3D_1$  имеют кратность вырождения, равную 3, а у уровней  $^1S_0$ ,  $^3P_0$  кратность вырождения равна единице. Чтобы определить кратность вырождения терма, необходимо провести спектральные исследования соответствующего элемента.

### **3. Электронное строение молекул. Метод линейных комбинаций атомных орбиталей**

Вопросами взаимодействия атомов и образования различных молекул лучшие умы человечества занимаются уже несколько веков. В XIX веке неоднократно и многими предпринимались попытки создания единой теории химических связей (гравитационная теория Бергмана-Бертолле, электрохимическая концепция Берцелиуса (1810 г.), в 40-х годах – фармацевтическая теория типов Дюма-Жерара). В 1852 г. Франкланд ввел понятие валентности, что позволило численно характеризовать способность конкретных атомов вступать во взаимодействие и образовывать соединения с четко определенным числом атомов другого элемента. Важной вехой явилось создание в 1861 г. А. М. Бутлеровым учения о химическом строении вещества, которое стало теоретической основой органической химии. Венцом этих усилий оказалась экспериментально подтвержденная модель атома, автором которой по праву считается Эрнест Резерфорд (1911 г.). Справедливости ради нужно отметить, что подобные предположения высказывались и раньше (проф. МГУ М. Г. Павлов – атом – сложная система (1819 г.), Б. Н. Чичерин (80-е годы XIX века – атом – подобие солнечной системы). Однако только Э. Резерфорду удалось доказать, что в атоме существует положительно заряженное ядро малых размеров и отрицательно заряженная электронная оболочка. Появившаяся в это же время квантовая теория дала дополнительный импульс в развитии теории химических связей, утвердила представления об электрической природе химического взаимодействия. Полностью заполненная внешняя 8-электронная оболочка стала критерием химической инертности атома.

Все многообразие существующих в природе и получаемых искусственно соединений обязано многочисленным химическим процессам, которые заключаются в перегруппировке атомов. Химические изменения сопровождаются разрывом старых связей между атомами и образованием новых. Такие процессы происходят между сложными частицами – молекулами, радикалами (осколками молекул), ионами. Образование новых молекул, их

структуру можно трактовать с позиций метода валентных связей. Процесс образования молекул из отдельных атомов удобнее описывать, пользуясь методом молекулярных орбиталей (МО), который, кроме всего прочего, позволяет количественно рассчитывать характеристики возникающих связей [9]. Метод МО позволяет понять существование устойчивых молекул, таких, как молекула кислорода  $O_2$ , например, в которой связь осуществляется одной парой электронов, тогда как у каждого атома имеется еще по одному неспаренному электрону [6]. Наличие неспаренных электронов обуславливает проявляемые кислородом парамагнитные свойства.

### 3.1. Метод линейных комбинаций атомных орбиталей

В основе метода молекулярных орбиталей лежит метод линейных комбинаций атомных орбиталей – ЛКАО-МО. Автором метода МО является Роберт Сандерсон Малликен, лауреат Нобелевской премии по химии 1966 г. за исследование химических связей и электронной структуры молекул методом МО [6].

Основным является утверждение, согласно которому в поле ядер атомов, из которых состоит молекула, имеются разрешенные состояния электронов – молекулярные орбитали, заполняемые обобществленными электронами, т. е. электронами, которые попадают в зону притяжения сразу нескольких атомных ядер. Это приводит к изменению формы атомных орбиталей, т.е. к образованию орбиталей молекулярных. Отсюда следует, что число МО должно быть равно числу АО. АО одного атома, сильно отличающиеся от АО других атомов уровнями энергии, сохраняют свою форму, становясь орбиталями молекулярными. Эти МО не участвуют в химической связи. Они называются несвязывающими МО (в отличие от МО связывающих, т. е. тех, которые образуют химическую связь). Энергия электронов, находящихся не этих орбиталях, при таких изменениях не меняется.

Образование МО происходит в процессе перекрывания АО. По виду перекрывания АО (волновых функций) различают  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$  и т. д. связи [9]. Понятие о  $\sigma$ - и  $\pi$ -связях впервые ввел Хунд (F. Hund) в своей статье 1931 г. о природе химической связи.

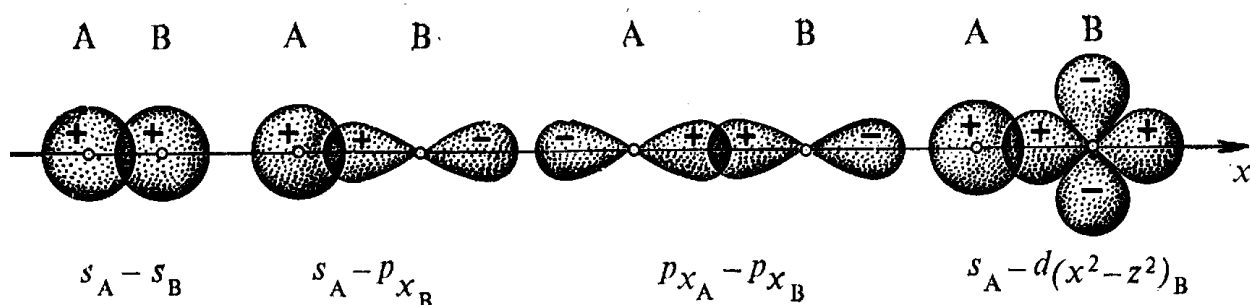


Рис. 3.1. Примеры перекрывания атомных орбиталей двух атомов (А и В) с образованием  $\sigma$ -связей

При перекрывании волновых функций электронов в одной области пространства, расположенной на оси, соединяющей центры взаимодействующих атомов, возникает  $\sigma$ -связь (осевое либо  $\sigma$ -перекрывание). Атомы с  $\sigma$ -связью могут вращаться относительно оси без разрыва этой связи (рас. 3.1).

В случае, когда перекрывание АО происходит в двух областях пространства, образуется  $\pi$ -связь (боковое – латеральное или  $\pi$ -перекрывание), имеющая узловую плоскость, проходящую через ось, соединяющую центры взаимодействующих атомов (рис. 3.2).

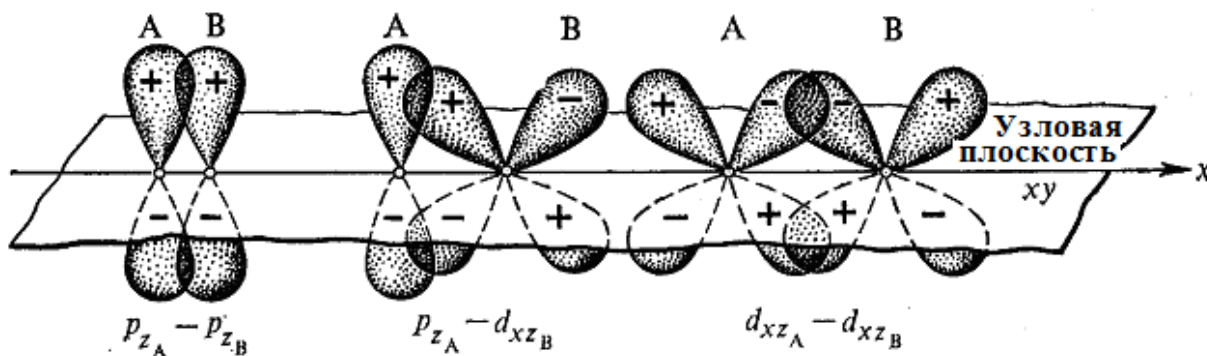


Рис. 3.2. Примеры перекрывания орбиталей двух атомов (А и В) с образованием  $\pi$ -связей

Наконец, в случае перекрывания АО в четырех областях пространства образуется  $\delta$ -связь, имеющая, как и  $d$ -орбитали, две узловые плоскости.  $\delta$ -связь возникает при перекрывании  $d$ -орбиталей атомов (см. рис. 3.3).

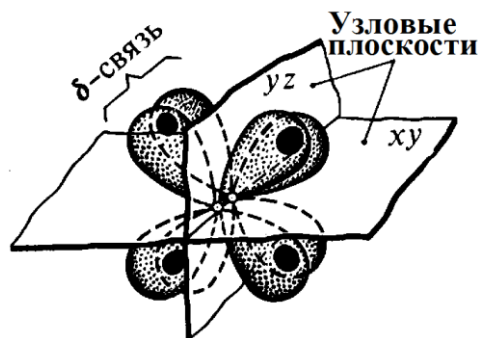


Рис. 3.3. Пример образования  $\delta$ -связи

На рис. 3.1 и 3.2 показаны примеры перекрываний АО, приводящие к образованию связей. Эти перекрывания происходят в фазе. Перекрывание разноименных частей волновых функций не приводит к возникновению связи. Говорят, что в этом случае перекрывание происходит вне фазы. При перекрывании  $s$  и  $p$ -АО может возникнуть нулевое перекрывание.

Количественно степень перекрывания определяется интегралом перекрывания

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B dV, \quad (3.1)$$

где интегрирование проводится по всему объему перекрывания. Интеграл перекрывания принимает значения от  $-1$  до  $+1$ . Образованию связи отвечают только положительные значения интеграла [7].

Остановимся подробнее на методе ЛКАО, который заключается в построении МО, учитывающем все возможные комбинации волновых функций, характеризующих исходные АО. При этом, рассчитывая МО, складывают или вычитают исходные функции. Таким образом, в случае перекрывания двух АО –  $\psi_A$  и  $\psi_B$  – имеем две волновые функции, характеризующие две МО –  $\phi = \psi_A \pm C\psi_B$ , где  $C$  – коэффициент, учитывающий долю участия АО атома В в образовании МО и зависящий от электроотрицательности элемента В [9].

Сложение волновых функций означает, что плотность электронов между атомами увеличивается, и это приводит к притяжению ядер атомов. В данном случае образующаяся МО называется связывающей ( $MO^{cb}$ ).

В противном случае при вычитании волновых функций электронная плотность между атомами уменьшается и образующаяся МО называется разрыхляющей или антисвязывающей ( $MO^{\text{разр}}$ ).

При образовании МО электрон занимает прежде всего вакантную  $MO^{\text{св}}$  так

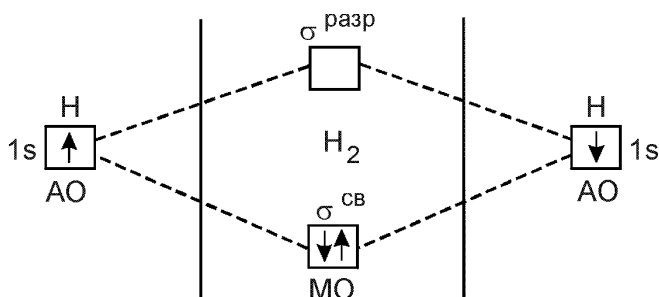


Рис. 3.4. Схема образования МО в молекуле водорода

(рис. 3.4).

Из рис. 3.4 видно, что в результате образуется связывающая МО  $\sigma^{\text{св}}$ , которую занимают два электрона. Разрыхляющая орбиталь  $\sigma^{\text{разр}}$  энергетически менее выгодна, поэтому она остается вакантной.

Такое рассмотрение образования МО позволяет понять, почему не существует молекула  $He_2$ . По методу ЛКАО в этом случае два электрона должны образовывать  $MO^{\text{св}}$ , а два других –  $MO^{\text{разр}}$ . Как отмечалось выше, увеличение энергии при переходе электрона на  $MO^{\text{разр}}$  больше, чем уменьшение энергии при образовании  $MO^{\text{св}}$ . Поэтому разрыхляющее действие двух электронов преобладает над связыванием двух других электронов [8].

Принципы построения МО из двух одинаковых АО сохраняются при построении двухатомных молекул из одинаковых атомов второго периода периодической системы (Li, Be, B, C, N, O, F, ... Ne). Электроны первого (1s) уровня атомов не принимают участия в образовании связей. МО образуются в результате комбинации АО 2s и 2p (для кислорода  $O - 1s^2 2s^2 2p^4$ ).

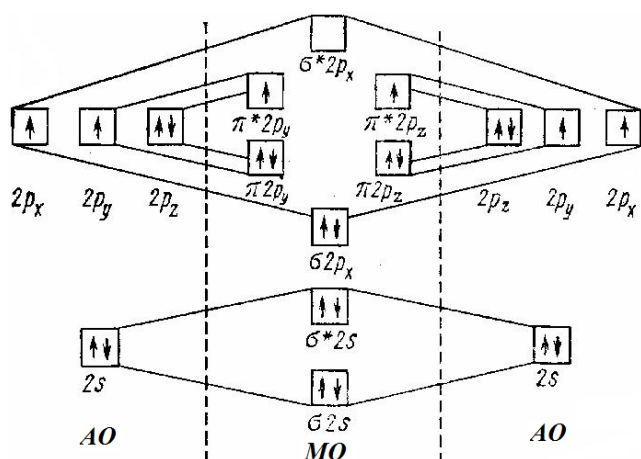


Рис. 3.5. Схема образования МО-орбиталей в молекуле кислорода

правилу Хунда занимают разные орбитали и имеют параллельные спины. Суммарный спин молекулы кислорода отличен от нуля и равен +1, а валентность, соответственно, равна 2.

как это состояние электрона является энергетически более выгодным. При переходе электрона с АО на  $MO^{\text{разр}}$  энергия его повышается, причем повышение по абсолютной величине больше понижения энергии при переходе на  $MO^{\text{св}}$ .

В качестве иллюстрации возможностей метода ЛКАО покажем образование МО из АО типа 1s на примере молекулы  $H_2$

энергетическими соображениями, о которых речь ниже, последовательность МО для кислорода имеет вид, показанный на рис. 3.5.

Обозначения  $\pi$  и  $\sigma$  (не нужно путать их с  $\pi$ - и  $\sigma$ -связями) для МО приняты в соответствии со значениями проекций момента количества движения электронов ( $l = 0$  и  $\pm 1$ ) на линию, соединяющую ядра атомов в молекуле. На вырожденном  $\pi^*$  уровне находятся два электрона, которые по

Такая структура МО, характерная для молекулярного кислорода, объясняет его парамагнитные свойства ( $\mu > 1$ ).

Как и атомные, молекулярные орбитали заполняются электронами в порядке возрастания их уровней энергии:

$$\sigma_s^{\text{св}}(1s) < \sigma_s^{\text{разр}}(1s) < \sigma_s^{\text{св}}(2s) < \sigma_s^{\text{разр}}(2s) < \pi_y^{\text{св}}(2p_y) = \\ = \pi_z^{\text{св}}(2p_z) < \sigma_x^{\text{св}}(2p_x) < \pi_y^{\text{разр}}(2p_y) = \pi_z^{\text{разр}}(2p_z) < \sigma_x^{\text{разр}}(2p_x),$$

а также в соответствии с принципами Паули и Хунда.

### 3.2. Молекулярные термы

Для обозначения электронных состояний двухатомных молекул принята система обозначений, аналогичная классификации электронных состояний атомов, хотя и имеющая свои особенности [10].

При образовании молекулы из двух атомов движение электронов происходит в поле с осевой симметрией. Если атомы имели орбитальные моменты, равные  $L_1$  и  $L_2$ , то проекции каждого из этих векторов на ось симметрии, проходящей через центры атомов, принимают только следующие значения:

$$M_{L_1} = L_1, L_1 - 1, L_1 - 2, \dots, -L_1, \\ M_{L_2} = L_2, L_2 - 1, L_2 - 2, \dots, -L_2.$$

Состояния, отличающиеся только знаком  $L$ , являются вырожденными, так как они имеют одинаковую энергию. Поэтому рассматривать имеет смысл только абсолютные значения  $|M_L|$ .

Для двух атомов вводят обозначения

$$|M_{L_1} + M_{L_2}| = \Lambda \quad (3.2)$$

По аналогии с обозначениями термов атомов молекулярные состояния также обозначают буквами, но буквами греческого алфавита:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$$

Электроны в молекуле обладают суммарным спином  $S$ . Проекция спина на направление магнитного поля, совпадающего с осью молекулы, обозначается буквой  $\Sigma$  и принимает значения от  $s$  до  $-s$  (всего  $(2s + 1)$  значений). Совпадение обозначений проекции спина и состояния молекул с  $\Lambda = 0$  на самом деле не вносит путаница, так как квантовое число  $\Sigma$  определено для всех состояний, кроме состояния  $\Sigma$  (из-за отсутствия магнитного поля вдоль оси молекулы).

Кроме квантовых чисел  $\Lambda$  и  $\Sigma$ , для характеристики состояния молекулы вводят еще одно число –  $\Omega$  – полный момент относительно межъядерной оси:  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ . При  $\Lambda \neq 0$   $\Omega$  принимает  $(2s + 1)$  значений. Состояния с различными значениями  $(2s + 1)$  отличаются энергией. Поэтому значение  $(2s + 1)$  определяет мультиплетность молекул. Хотя состояние  $\Sigma$  с  $\Lambda = 0$  не расщепляется (отсутствует магнитное поле вдоль оси, которое могло бы взаимодействовать с результирующим спином молекулы), тем не менее и для него указывают мультиплетность.

Молекулярные термы двухатомных молекул обозначают следующим образом:

$$^{2s+1}\Lambda_{\Omega} \quad (3.3)$$

(ср. с формулой (2.8)). Например, для молекулы с  $\Lambda = 1$ ,  $s = 1$ ,  $\Sigma$  и  $\Omega$  принимают следующие значения:  $\Sigma = 1, 0, -1$ ;  $\Omega = 2, 1, 0$ . Поэтому возможными будут три триплетных П состояния:  $^3\Pi_0$ ,  $^3\Pi_1$ ,  $^3\Pi_2$ .

Используют и иную классификацию электронных состояний молекул – по свойствам волновых функций. Если волновая функция состояния для двухатомной молекулы либо линейной многоатомной при отражении координат в плоскости симметрии, проходящей через ось молекулы, остается неизменной, то соответствующее состояние обозначают как  $\Sigma^+$ . В противном случае при изменении знака  $\psi$  имеем состояние  $\Sigma^-$ . Для двухатомных гомоядерных молекул при отражении координат в плоскости, перпендикулярной межъядерному расстоянию, волновая функция либо меняет знак (функция нечетная), либо остается неизменной (функция четная). В первом случае состояние отмечают индексом «и» во втором – «g». Индекс записывают справа внизу, а значение полного момента относительно оси молекулы  $\Omega$  опускают. Существует эмпирическое правило, согласно которому у большинства химически устойчивых двухатомных молекул нормальное электронное состояние обладает полной симметрией. В нормальном состоянии также равен нулю полный спин. Основной терм молекулы есть  $^1\Sigma^+$ , а если молекула состоит из одинаковых атомов, то  $^1\Sigma_g^+$ . Исключение представляют молекулы кислорода ( $^3\Sigma_g^-$ ) и окиси азота ( $^2\Pi$ ).

Для примера приведем возможные  $\Sigma$ -состояния молекулы азота  $N_2$ , которая образуется из двух атомов в нормальном состоянии  $^4S_{3/2}$ :  $^1\Sigma_g$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^5\Sigma_g^+$ ,  $^7\Sigma_u^+$ . Однако не все эти состояния являются устойчивыми (т. е. такими, для которых энергия меньше энергии образующих ее атомов). В приведенном выше примере только два первых состояния устойчивы.

В ряде случаев перед символом терма стоит дополнительный индекс ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ , ...,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ...), приписываемый каждому конкретному терму, но не связанный со спектроскопическими характеристиками молекулы.

#### 4. Метод валентных связей. Ковалентная связь

Основы метода валентных связей были заложены в работе Ф. Лондона и В. Гайтлера, в которой они получили приближенное решение уравнения Шредингера для молекулы водорода, положившей начало квантовой химии (1927 г.). Незадолго до этого, в 1925 г. С. Гаудсмит и Дж. Уленбек высказали физическую идею о наличии у электрона собственного момента количества движения – спина (к идее спина еще раньше, в 1921 г., пришел также А. Комптон). В 1927 г. В. Паули ввел понятие о спине электрона в квантовую механику. Дальнейшее развитие метода валентных связей получило в работах, прежде всего, Лайнуса Карла Полинга (Нобелевская премия по химии 1954 г.) и Джона Кларка Слейтера в 30-х годах прошлого столетия, распространивших этот подход на многоатомные молекулы. В этом методе предполагается, что



образующаяся молекула состоит из атомов, обладающих своими атомными орбиталями [6]. По Малликену такое приближение (он назвал его методом атомных орбиталей) отличается от метода ЛКАО (МО), согласно которому каждая молекула рассматривается как «самостоятельное целое», а не как простая совокупность атомов. Называя это приближение «методом валентных связей» подчеркивается главенствующая роль электронных пар, которые образуют химическую связь. В то же время взаимодействие всех остальных электронов не учитывается, в то время как они оказывают существенное влияние на стабильность молекул [6].

При взаимодействии двух атомов (при их сближении) энергия системы будет изменяться, причем закон изменения энергии определяется внутренним состоянием атомов. Заметим, что необходимым условием осуществления химического взаимодействия является возможность столкновения частиц и наличие у них достаточной для преодоления энергетического барьера энергии. Такие реакционно-способные частицы называются активными, а энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера – энергией активации.

Общие принципы образования химических связей можно сформулировать следующим образом [11]:

- связи образуются, если один или несколько электронов могут находиться вблизи двух или нескольких ядер,
- образовавшиеся таким образом связи называются химическими, если такое совместное использование электронов включает валентные электроны, обобществленные между валентными орбиталями,
- электроны, которые могут находиться вблизи двух или более ядер, располагаются на молекулярных орбиталях,
- электроны заполняют молекулярные орбитали в соответствии с тремя правилами заполнения орбиталей,
- прочность связи между двумя атомами зависит от числа электронов, которые находятся в совместном владении обоих атомов.

Рассмотрим на примере образования молекулы водорода процесс взаимодействия двух атомов водорода  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ . Два атома образуют молекулу только в том случае, если в результате перераспределения зарядов энергия молекулы окажется ниже энергии изолированных атомов [9].

Изменение потенциальной энергии системы двух взаимодействующих атомов водорода показано на рис. 4.1. При сближении двух атомов (атомы находятся в основном, невозбужденном состоянии) их электроны испытывают притяжение со стороны обоих ядер. По мере уменьшения расстояния между ними сила притяжения нарастает, уровень энергии электрона в пространстве между ядрами понижается, достигая минимального значения  $E_{\min}$  при  $r = r_0$ . Для молекулы водорода  $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$ . При дальнейшем уменьшении расстояния потенциальная энергия системы начинает нарастать (растут силы отталкивания электронов).

Кроме сил отталкивания, связанных с отрицательным зарядом электронов (эффект отталкивания электронов за счет этого называется корреляцией зарядов), существуют силы, определяемые спином электрона. В зависимости от взаимной направленности спинов электронов взаимодействующих атомов водорода

возникают силы притяжения или отталкивания, определяемые собственным электромагнитным полем электрона. Поэтому только при взаимодействии атомов с электронами, обладающими спинами, направленными в разные стороны (антипараллельные спины), возможно образование пары электронов, приводящее к существованию устойчивой молекулы.

Этот процесс описывается кривой 2 ( $^1\Sigma_g^+$ ) на рис. 4.1. В противном случае при параллельных, одинаково направленных спинах, электронная пара не возникает, и образование устойчивой молекулы становится невозможным (кривая 1 ( $^3\Sigma_u^+$ ) на рис. 4.1). Эффект образования электронной пары, связанной со

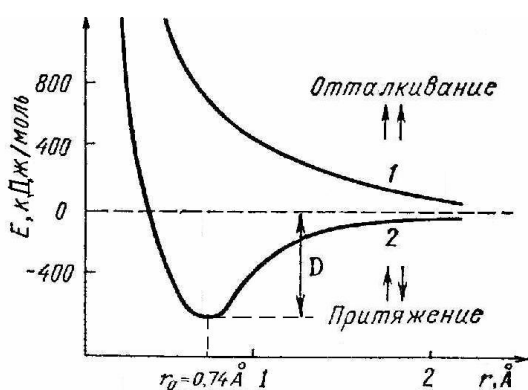


Рис. 4.1. График изменения потенциальной энергии системы из двух атомов водорода в зависимости от расстояния между центрами ядер

спин-спиновым взаимодействием, называется корреляцией спинов. Совместно с корреляцией зарядов корреляция спинов определяет эффект взаимного влияния электронов – корреляцию электронов.

Ядра связанных атомов находятся на расстоянии  $r = r_0$ . В этом состоянии они совершают колебательные движения относительно друг друга (находясь в «потенциальной» яме). Если энергия системы будет увеличиваться (например, за счет нагревания), возможен разрыв связи, что приведет к диссоциации молекулы. Таким образом, диссоциация молекулы становится

возможной при переходе колебательного движения атомов в поступательное с ростом энергии системы. С другой стороны, при взаимодействии атомов с энергией  $E > D$  ( $D$  – энергия диссоциации молекулы) образование молекулы может не произойти – при сближении атомов на расстояние  $r < r_0$  кинетическая энергия уменьшается, а потенциальная нарастает. Затем начинается обратный процесс, в результате которого кинетическая энергия атомов увеличивается, что приводит к увеличению расстояния между атомами до  $r = r_\infty$ . Для образования молекулы необходимо, чтобы при  $r = r_0$  произошел отбор энергии от системы. В этом случае становится возможным переход поступательного движения атомов в колебательное – образуется устойчивая молекула. В этом видна роль третьей частицы в реакциях, в которых она не претерпевает химических превращений:  $A + B + M \rightarrow AB + M$  где  $A$  и  $B$  – взаимодействующие атомы, молекулы. Роль третьей частицы может играть одна из взаимодействующих частиц, назначение которой, таким образом, сводится к отбору энергии от системы при  $r = r_0$ .

Несколько слов о диссоциации молекул. Чтобы охарактеризовать прочность химической связи, необходимо знать ту энергию, которую необходимо затратить для разрыва данной связи. Эта величина носит название энергии диссоциации. Двухатомные ковалентные молекулы распадаются на нейтральные атомы:  $H_2 \rightarrow H + H$ . Многоатомные молекулы с ковалентной связью при разрыве одной из связей образуют «осколки», которые называются свободными радикалами:  $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$  ( $C_2H_6$  – этан, относится к группе насыщенных углеводородов с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ .  $C_2H_4$  – этилен,  $C_2H_2$  – ацетилен – ненасыщенные углеводороды). Большинство свободных радикалов,

подобно свободным атомам, обладают высокой химической активностью из-за наличия свободной ковалентной связи. В силу этого в свободном состоянии они могут существовать только короткое время (за исключением сильно разреженных газов, в которых столкновения частиц достаточно редки или при искусственном включении их в решетку благородного газа при низких ( $\sim 4$  °К) температурах [А. Басс, Г. Бройда. Получение и накопление свободных радикалов. М.: ИЛ. 1962]). Некоторые свободные радикалы сложного строения являются более устойчивыми и даже могут быть выделены в форме чистых веществ.

Молекулы с ионной связью в процессе диссоциации распадаются на ионы:  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ .

В силу различий в электронном строении молекул энергии диссоциации сильно отличаются. В качестве иллюстрации приведем данные по энергиям диссоциации некоторых молекул:

$\text{H}_2 - D = 103,26$  ккал/моль ( $1$  ккал/моль =  $4,1868$  кДж/моль),

$\text{O}_2 - D = 117,97$  ккал/моль,

$\text{N}_2 - D = 225,07$  ккал/моль,

$\text{CO} - D = 255,79$  ккал/моль,

$\text{NaCl} - D = 97,86$  ккал/моль.

Видно, что типичные значения энергий диссоциации лежат в интервале  $100 \div 200$  ккал/моль. С увеличением кратности связи величина энергии диссоциации растет.

Вернемся к методу валентных связей. Итак, возникновение общей пары электронов с антипараллельными спинами, за счет которой и осуществляется химическая связь, положено в основу спиновой теории валентности. Метод валентных связей, в свою очередь, является основой спиновой теории валентности. Изложение материала об известных проявлениях химических связей начнем со связи ковалентной.

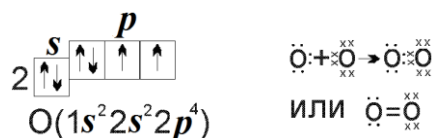
#### 4.1. Ковалентная связь

Основы электронной теории химической связи заложил примерно в 1916 г. Гильберт Н. Льюис, объяснивший возникновение химической связи образованием общей электронной пары между атомами. Эта пара электронов образуется за счет атомов, участвующих во взаимодействии, – по одному (или по несколько) неспаренному электрону от каждого атома. По числу участвующих в образовании связей электронов определяется валентность (ковалентность) элементов.

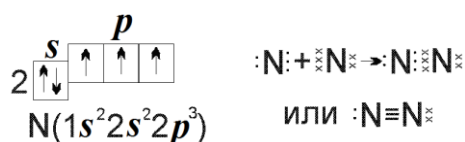
Как известно, одни и те же элементы в разных соединениях проявляют разную валентность. Соединения, в которых атомы проявляют высшую валентность, образуются атомами в возбужденном состоянии. Такое состояние возможно, если энергия, необходимая для возбуждения, меньше энергии, выделяющейся при образовании химической связи. В газовом разряде возбуждение атомов, кроме этого, будет осуществляться за счет электронного удара. Поэтому проявление атомами высшей валентности в газовом разряде более вероятно.

Общая пара электронов обозначается схематично точками или чертой:  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$  или  $\text{H} - \text{H}$ . Такая химическая связь называется ковалентной одинарной.

Известны и более сложные проявления ковалентных связей. Например, при образовании молекулы кислорода в создании связей принимают участие по два неспаренных  $p$ -электрона каждого атома кислорода. Это приводит к возникновению двух пар электронов, т. е. к возникновению двойной ковалентной связи:



В природе наблюдаются и тройные ковалентные связи, на образование которых идут по три неспаренных электрона атомов. Примером может служить хорошо известная молекула азота:

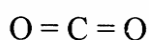


Тройные связи проявляются в соединениях азота и углерода:  $\text{C} \equiv \text{C}$ ,  $\text{N} \equiv \text{N}$ ,  $\text{C} \equiv \text{N}$ .

В двойных и тройных связях наблюдается сочетание  $\sigma$  и  $\pi$ -связей. Например, в молекуле этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  между атомами углерода существует  $\pi$ -связь, а между атомами водорода –  $\sigma$ -связь.

Приведенный ранее пример ковалентной связи в двухатомной молекуле водорода  $\text{H}_2$  представляет собой проявление одиночной ковалентной связи.

Известны и более сложные молекулы, которые существуют благодаря ковалентным связям.



Двуокись углерода

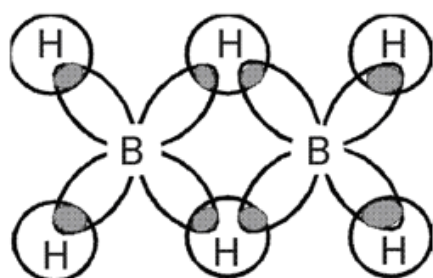


Рис. 4.2. Строение молекулы диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$

В органических соединениях помимо двухцентровых связей (как, например, в молекулах  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) широко распространены многоцентровые связи, при которых два и более электронов принадлежат трем и более атомам одновременно. Примером может служить молекула диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  (см. рис. 4.2): здесь трехцентровые связи возникают за счет перекрывания двух  $p$ -АО атомов В с одной и той же  $s$ -АО атома Н. На рисунке мы видим две трехцентровые МО, на каждой из которых находится по два электрона – один атома водорода и по одному атомам бора).

#### 4.1.1. Сопряженные ковалентные связи

Понятия одиночной, двойной и тройной связи справедливы лишь в первом приближении. В действительности связь не обязательно осуществляется целым числом пар электронов. Представление о связях с целочисленной кратностью являются менее точными, если одновременно в молекуле присутствуют одиночные и кратные связи. Прежде всего, это относится к случаю, когда одиночная связь находится между двумя кратными, например тройными, связями:

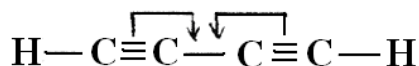
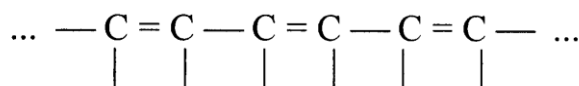


Рис. 4.3. Сопряженные связи в молекуле диацетилена

Такие связи называются сопряженными. При этом связь, находящаяся между двумя кратными связями (иногда ее обозначают стрелками) приобретает кратность  $> 1$ . Наоборот, кратность соседних с ней связей понижается. Таким образом, происходит

частичное выравнивание кратностей связей.

Сопряжение связей выражено особенно сильно в тех случаях, когда имеет место чередование нескольких одиночных и нескольких двойных связей:



Такая ситуация особенно широко распространена в кольцеобразных молекулах. Например, структуру молекулы бензола  $C_6H_6$  (структура Кекуле, рис. 4.4а)

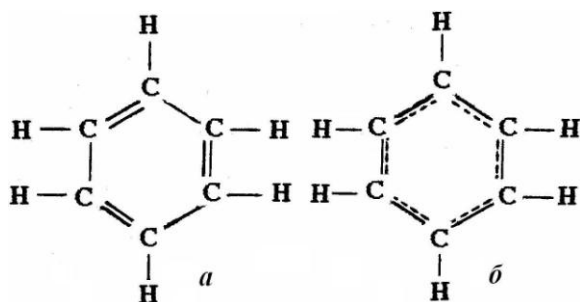


Рис. 4.4. Строение бензольного кольца

можно представить следующим образом (молекулы углеводородов, содержащие бензольные кольца, называют ароматическими, а молекулы с открытыми цепями – алифатическими).

Однако в действительности в таких случаях имеет место настолько сильное сопряжение, что в результате не наблюдаются одиночные и двойные связи. Происходит полное выравнивание

кратности связей – в результате все становятся одинаковыми с кратностью равной 1,5 (рис. 4.4б).

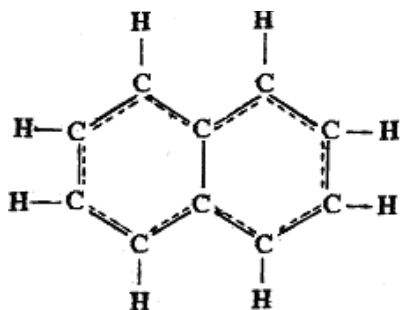


Рис. 4.5. Строение молекулы нафталина  $C_{10}H_8$

При образовании более сложных молекул (например, молекул нафталина  $C_{10}H_8$ , фенатрена  $C_{14}H_{10}$  и др.) происходит соединение бензольных колец. При этом соседние кольца имеют по два общих атома углерода (рис. 4.5). В этих случаях также наблюдается сопряжение связей, но кратности связей отдельных атомов углерода в отличие от бензола не являются совершенно одинаковыми. Это происходит потому, что в молекулах типа нафталина симметрия ниже, чем в молекуле бензола, поскольку в молекуле бензола все связи эквивалентны, а в нафталине и фенатрене – нет (речь идет о различных атомах С в кольцах).

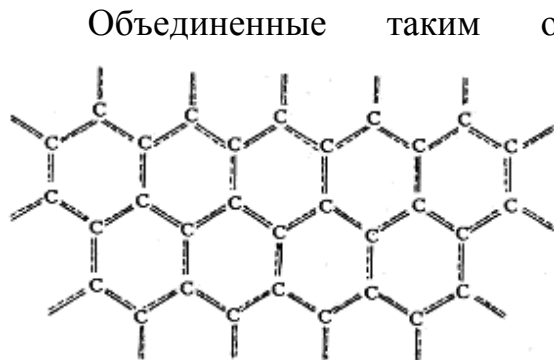


Рис. 4.6. Строение графита

конденсированными. Предельным случаем конденсированных бензольных колец является структура графита. Она состоит из отдельных слоев (см. рис. 4.6). Здесь все связи эквивалентны, происходит полное выравнивание кратностей связей. Но кратность каждой связи равна не 1,5, а 1,33. Причину такого различия нетрудно пояснить. Валентность атома углерода

равна 4. В структуре бензола ковалентная связь С – Н является одиночной. Следовательно, на каждую связь С – С приходится следующее число валентностей:  $n = (4 - 1) : 2 = 1,5$ . В структуре графита происходит выравнивание между всеми связями, образуемых углеродом. Теперь  $n = 4 : 3 = 1,33$ .

#### 4.1.2. Характеристики ковалентных связей

Характерным и важным свойством ковалентной связи является ее насыщаемость. Насыщаемость это способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Вследствие свойства насыщаемости молекулы имеют совершенно определенный состав (например,  $\text{HCl}$ , а не  $\text{H}_2\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2$ , а не  $\text{H}_3$  и т. д.). Причина – образование пары электронов с противоположными спинами. Поэтому при взаимодействии молекулярного водорода  $\text{H}_2$  с атомарным  $\text{H}$  за счет отталкивания электронов не образуется молекула  $\text{H}_3$ . У различных элементов способность образования того или иного числа ковалентных связей ограничивается получением максимального числа неспаренных электронов в возбужденном состоянии. Однако молекулы с вполне насыщенными ковалентными связями могут вступать в химическое взаимодействие, например, по донорно-акцепторному или другому механизму, в результате образуются так называемые комплексные соединения.

Важными количественными характеристиками ковалентных связей являются длина и энергия связи (или прочность связи) [8]. Длина связи измеряется величиной межъядерного расстояния, определяется экспериментально путем измерения межатомных расстояний (методом дифракции рентгеновского излучения, например).

Длина связи зависит от степени перекрывания АО, типа перекрывания и перекрывающихся орбиталей, электроотрицательности атомов. Прочность связи характеризуется энергией, которая необходима для разрыва связи. Численно она равна энергии образования молекулы из атомов (с противоположным знаком). Наиболее просто энергия связи определяется для двухатомных молекул с одинарной связью. Для многоатомных молекул различают энергию отдельно взятой связи и среднюю энергию связи. Например, при ступенчатой диссоциации молекулы метана  $\text{CH}_4$  средняя энергия связи С – Н, определенная как четверть теплового эффекта реакции диссоциации, равна 410,5 кДж/моль, а энергия, приходящаяся на каждую разрываемую связь, имеет следующие значения:  $\text{H}_3\text{C} - \text{H}$  428,4 кДж/моль,  $\text{H}_2\text{C} - \text{C}$  453,1 кДж/моль,  $\text{HC} - \text{H}$  422,6 кДж/моль,  $\text{C} - \text{H}$  338,9 кДж/моль [7]. Отличие значений энергии связей от средней энергии связи

связано с изменением электронной и ядерной конфигурации молекулы в процессе диссоциации. Энергия связи изменяется в широких пределах – от десятков до сотен кДж/моль.

Длина и энергия связи – характеристики взаимосвязанные. Из опытов с различными молекулами следует, что чем меньше длина связи, тем энергия связи больше, т. е. связь прочнее.

Иногда для характеристики связи используют понятие «порядок связи». Говорят, что порядок связи равен единице, если связь возникает за счет образования связывающей МО, на которой находятся два электрона. Если на МО содержится только один электрон, то порядок связи равен 1/2. Если электрон находится на разрыхляющей МО, то порядок связи имеет знак «–».

#### 4.1.3. Направленность химических связей и структура молекул. Полярные и неполярные молекулы

Направленность – важнейшее свойство ковалентной связи. Она определяет строение молекул, их геометрию. Причина направленности заключается в том, что перекрывание атомных орбиталей, образующих химическую связь, происходит в направлении наибольшей плотности вероятности. При этом достигается максимальное перекрывание атомных орбиталей, а значит, возникает наиболее прочная связь.

Согласно квантово-механическим представлениям *s* и *p*-атомные орбитали имеют различную симметрию (*d* и *f*-орбитали имеют более сложную пространственную конфигурацию). В силу сферической симметрии *s*-атомных орбиталей атомы, обладающие ею, образуют связи во всех направлениях. В отличие от них, атомы с валентными *p*-орбиталями связи образуют только вдоль осей *x*, *y*, *z*, соответственно.

При взаимодействии одинаковых или различных атомов друг с другом образуются полярные (гетерополярные молекулы – HI, H<sub>2</sub>O, HCl и др.) или неполярные (гомеополярные молекулы – H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub> и т. д.) молекулы. Причина поляризации связи связана с различием строения атомов, с их разной электроотрицательностью. Чисто «внешнее» различие таких молекул заключается в смещении области наибольшей электронной плотности к более электроотрицательному атому в случае полярной связи. При образовании гетерополярных ковалентных связей распределение электронной плотности несимметричное (наблюдается смещение максимума электронной плотности в сторону менее электроотрицательного атома). Происходит поляризация ковалентной связи (как, например, в молекулах метил-бромиды H<sub>3</sub>C→Br, метилнатрия CH<sub>3</sub>→Na; стрелкой показано направление поляризации). Мерой полярности связи является ее дипольный момент  $\mu = q \cdot d$ , где *q* – эффективный заряд, *d* – длина связи. Дипольный момент многоатомной молекулы зависит не только от наличия полярных связей, но и от их числа и направленности. Полярность молекул играет важную роль при межмолекулярном взаимодействии.

О направленности и структуре молекул элементов подгруппы VIA поговорим на примере молекулы воды H<sub>2</sub>O. Центральный атом в молекуле – атом кислорода. Две атомные *p*-орбитали в изолированном атоме кислорода



ориентированы взаимно перпендикулярно вдоль осей  $x$  и  $z$ . В этих направлениях они перекрываются с  $s$ -атомными орбиталями двух атомов водорода H. В результате перекрывания и образования ковалентных связей угол между этими двумя связями O – H в молекуле воды принимает значение  $104^{\circ}28'$ . Отклонение угла между связями O – H от  $90^{\circ}$  можно объяснить полярностью связей O – H. В результате взаимодействия двух диполей угол между связями увеличивается от  $90^{\circ}$  до  $104^{\circ}28'$ . Направленность связей в молекуле воды определяет ее пространственное строение.

Подобную форму имеют похожие молекулы, образованные элементами – аналогами кислорода, такими как сера S, селен Se, теллур Te. Однако, в силу различий в электронном строении этих атомов (и различной степени поляризации соответствующих связей) углы между связями принимают другие значения: в молекуле  $H_2S$  –  $92^{\circ}$ , в молекуле  $H_2Se$  –  $91^{\circ}$ , а в молекуле  $H_2Te$  –  $89^{\circ}30'$  (полярность связи R – H уменьшается в ряду O–S–Se–Te).

Молекулы, образованные элементами подгруппы VA ( $NH_3$ ,  $PF_3$  и им подобные), имеют пирамидальную форму. Взаимная ориентация трех атомных  $p$ -орбиталей атома азота N, ориентированных в изолированном атоме вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , с образованием трех поляризованных ковалентных связей N – H изменяется также, как и в предыдущем примере. В результате в молекуле аммиака  $NH_3$  угол между связями N – H принимает значение  $\sim 107^{\circ}$ . Поэтому молекула  $NH_3$  представляет собой трехгранную пирамиду с атомом азота в вершине.

Заметим, что существует и другой подход к объяснению пространственного строения молекул, их геометрии, основанной на понятии о гибридизации атомных орбиталей.

Электронное строение атомов в конечном итоге определяет размеры атомов. Рассмотрим основные закономерности изменения межатомных расстояний в зависимости от свойств элементов и особенностей образующейся ковалентной связи. В таблице 4.1 содержатся экспериментальные данные о некоторых простых и хорошо известных молекулах.

Таблица 4.1.

Молекула	$r, \text{\AA}$	Молекула	$r, \text{\AA}$
$H_2$	0,7414	$Br_2$	2,280
CO	1,1282	HCN	$r_{CH} = 1,064, r_{CN} = 1,156$
NaCl	2,3606	OCS	$r_{CO} = 1,1637, r_{CS} = 1,5584$
CsCl	2,9041	$CH_3J$	$r_{CH} = 1,100, r_{CJ} = 2,140$

Из таблицы видно, что расстояние между атомами изменяется в пределах от 0,7 для самой компактной молекулы водорода до 3,0 Å. Связи, образованные элементами со средними и большими атомными номерами (например S, Cl, J, Cs), длиннее, чем связи между легкими атомами (H, C, N, O).

Образованные одинаковыми атомами связи характеризуются уменьшением межатомного расстояния по мере увеличения кратности связи, что видно из следующей таблицы 4.2:



Таблица 4.2.

Соединение	Связь	Кратность	$r_{CC}$ , Å
Алифатические соединения	C — C	1	1,54
Графит	C — C	1,33	1,42
Бензол $C_6H_6$	C — C	1,5	1,39
Этилен $C_2H_4$	C = C	2	1,34
Ацетилен $C_2H_2$	C $\equiv$ C	3	1,20

Напрашивается вывод, что чем больше кратность связи (чем прочнее связь), тем межатомное расстояние становится меньше.

Межатомные расстояния подчиняются правилу аддитивности. Если известны межатомные расстояния в гомоядерных молекулах, то воспользовавшись этим правилом можно приближенно оценить его в молекуле гетероядерной. Это правило проиллюстрируем следующими примерами:

$Cl_2$   $r_{Cl-Cl} = 2,0$  Å,  $Br_2$   $r_{Br-Br} = 2,28$  Å, а в  $BrCl$   $r_{Cl-Br} = 2,138$  Å, в то время как  $r_{cp} = (r_{Cl-Cl} + r_{Br-Br})/2 = 2,14$  Å.

$Cl_2$   $r_{Cl-Cl} = 2,0$  Å,  $I_2$   $r_{I-I} = 2,66$  Å, а в  $JCl$   $r_{J-Cl} = 2,323$  Å, в то время как  $r_{cp} = (r_{Cl-Cl} + r_{I-I})/2 = 2,33$  Å.

Видно, что межатомное расстояние в смешанной молекуле  $r_{A-B}$  оказывается близким к  $(r_{A-A} + r_{B-B})/2$ . В общем виде правило аддитивности, которому подчиняются межатомные расстояния, имеет следующий вид. Обозначим  $r_{A-A}/2 \equiv \rho_A$ ,  $r_{B-B}/2 \equiv \rho_B$ ,  $r_{C-C}/2 \equiv \rho_C$  и т. д. Тогда

$$\begin{aligned} r_{A-A} &= \rho_A + \rho_A; & r_{A-B} &\approx \rho_A + \rho_B; \\ r_{B-B} &= \rho_B + \rho_B; & r_{A-C} &\approx \rho_A + \rho_C; \\ r_{C-C} &= \rho_C + \rho_C; & r_{B-C} &\approx \rho_B + \rho_C. \end{aligned}$$

Величины  $\rho_A$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_C$  и т. д. называют ковалентными радиусами для одиночной химической связи. Аналогичным образом могут быть введены ковалентные радиусы для кратных связей. Их значения можно найти в книге Л. Поулинга «Природа химической связи», Госхимиздат, 1947 г.

Нужно, однако, иметь в виду, что этими данными следует пользоваться с известной долей осторожности. Часто химическая связь в молекуле АВ отличается от связей в молекулах АА и ВВ. В таких случаях правило аддитивности верно только в очень грубом приближении. Особенно часто такие отклонения встречаются в молекулах с сопряженными связями.

До сих пор речь шла только о межатомных расстояниях или, другими словами, о расстояниях между ядрами в молекулах. Однако в пространстве молекула занимает больший объем, чем тот, который определяется межатомным расстоянием. Это связано с наличием атомных и молекулярных орбиталей и с отличной от нуля вероятностью нахождения электронов во внешних областях (на периферии молекулы). Однако на периферии молекулы плотность вероятности электронов быстро убывает. Поэтому границу молекулы можно определить лишь условно на расстояниях от ядра, где значение электронной плотности достаточно мало, но не равно нулю. Такую границу можно выбрать там, где величины силы отталкивания, которая возникает при перекрывании орбиталей, и силы

межмолекулярного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) равны между собой, так что имеет место положение равновесия.

Можно ввести также понятие межмолекулярного радиуса атома в молекуле, который отсчитывается от места расположения ядра до внешней границы молекулы [Китайгородский А. И. Органическая кристаллография. М. : изд-во АН СССР. 1955]. В этой книге можно найти значения межмолекулярного радиуса для многих хорошо известных атомов. Так, для атома водорода  $R_H \approx 1,18 \text{ \AA}$ , для углерода  $R_C \approx 1,72 \div 1,80 \text{ \AA}$  и т.д. Тогда полный размер молекулы водорода может быть оценен значением  $3,1 \text{ \AA}$ .

Выше мы уже упоминали о гибридизации в связи со строением молекул. Теперь более подробно об этом [8].

#### 4.1.4. Гибридизация атомных орбиталей

В молекулах воды  $H_2O$  и аммиака  $NH_3$  связи у атомов О и N образуются за счет электронов только одного  $p$ -подуровня. Поэтому только взаимной ориентацией  $p$ -атомных орбиталей обуславливается в конечном итоге конфигурация соответствующих молекул. Иначе происходит образование связей атомами элементов подгрупп

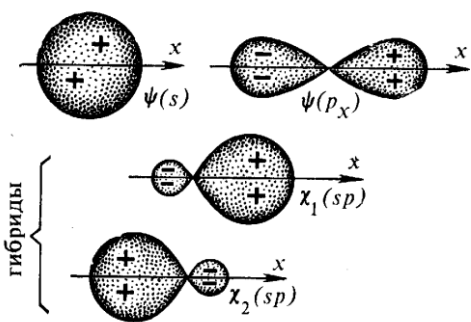


Рис.4.7. Образование двух гибридных  $sp$ -орбиталей из  $s$ - и  $p$ -орбиталей

ПА (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), ПБ (Zn, Cd, Hg), ПИА (B, Al, Ga, In, Tl) и ПИВА (C, Si, Ge, Sn, Pb). В образовании связей, например, атомами бериллия Be, бора B и углерода C в условиях, когда они могут проявлять высшую валентность, участвуют электроны разных атомных орбиталей: у Be –  $sp$ , в B –  $sp^2$ , у C –  $sp^3$  ( $Be^* - 1s^2 2s^1 2p^1$ ,  $B^* - 1s^2 2s^1 2p^2$ ,  $C^* - 1s^2 2s^1 2p^3$ ). Можно предположить, что ковалентная связь, образующаяся в этом случае

за счет перекрывания с  $s$ -атомной орбиталью, будет отличаться от остальных связей (за счет перекрывания  $p$ -атомных орбиталей) пространственной конфигурацией, направленностью и др. Изучение же молекул  $BeCl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $CH_4$  и им подобных показало, что в каждой из этих молекул связи равнозначны. Это явление Слейтер и Полинг объяснили тем, что во всех приведенных примерах связи у атомов Be, B и C образовались за счет взаимодействия на уровне равноценных атомных орбиталей – смешанных или гибридных. Эти орбитали имеют отличную от  $s$ - и  $p$ -орбиталей форму, поэтому их принято обозначать буквой  $q$ .

Гибридизация атомных орбиталей происходит во всех случаях, когда в образовании связей данным атомом участвуют электроны разных подуровней (или разных орбиталей,  $s$  и  $p$  – у C,  $s$  и  $d$  – у Ti и т. д.), не очень сильно различающихся по энергии. Асимметричность гибридной орбитали способствует более сильному перекрыванию его атомными орбиталями других атомов. Благодаря этому образуются более прочные связи, наблюдается понижение энергии молекул.

Рассмотрим три возможных случая гибридизации  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталей.

1. Гибридизация одной  $s$  и одной  $p$ -орбиталей приводит к образованию

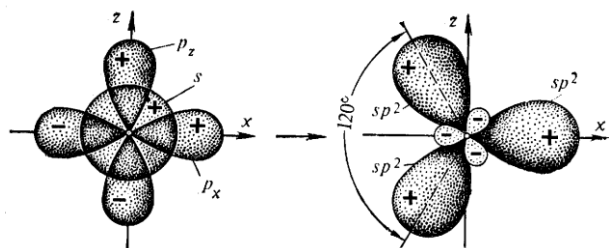


Рис.4.8. Образование трех гибридных  $sp^2$ -орбиталей из одной  $s$ - и двух  $p_z$  и  $p_x$ -орбиталей

двух гибридных орбиталей –  $q^2$ . Это случай так называемой  $sp$ -гибридизации (рис. 4.7). Две гибридные орбитали ориентированы относительно друг друга под углом  $180^\circ$ . Поэтому образующиеся в этом случае молекулы – линейные. Две связи в них расположены вдоль прямой и противоположно направлены. Такая гибридизация происходит при взаимодействии элементов подгрупп IА и IIВ типа  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  и т. п.

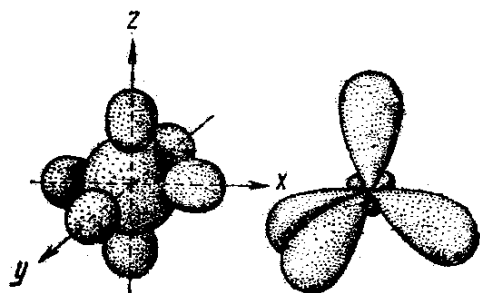


Рис. 4.9. Образование четырех гибридных  $sp^3$ -орбиталей из одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей

2. При образовании соединений элементами подгрупп IIIА (например,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и т. п.) в их атомах наблюдается гибридизация одной  $s$ - и двух  $p$ -атомных орбиталей. В случае гибридизации атомных орбиталей атома бора речь идет о так называемой  $sp^2$ -гибридизации (рис. 4.8). Три гибридных орбитали  $q^3$  расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  по отношению друг к другу. Поэтому образующиеся молекулы имеют форму

плоского треугольника.

3. Гибридизация одной  $s$ - и трех  $p$ -атомных орбиталей обозначается как  $sp^3$ -гибридизация (рис. 4.9). В этом случае четыре гибридных орбитали  $q^4$  направлены из центра правильного тетраэдра к его вершинам. Такая гибридизация осуществляется в четырех замещенных производных углерода ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и т.п.) и в подобных же соединениях аналогов углерода (например,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  и т.п.).

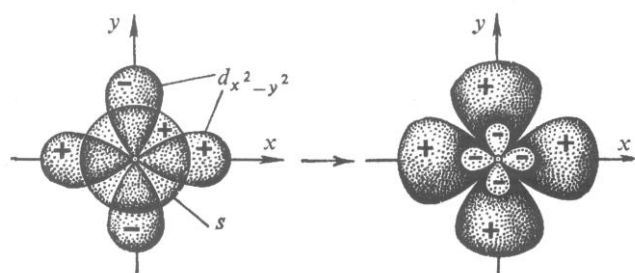


Рис. 4.10. Образование двух гибридных  $ds^2$ -орбиталей из  $d$ - и  $s$ -орбиталей

Углы между связями в подобных молекулах  $109^\circ 28'$ . В случае разных заместителей у атомов углерода С, кремния Si, германия Ge валентные углы искажаются вследствие разной полярности связей (например,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).

В заключение приведем в качестве примера более сложной гибридизации вид  $ds$ -орбиталей, образующихся в процессе гибридизации между  $d$ - и  $s$ -орбиталями (см. рис. 4.10).

## 5. Донорно-акцепторная и ионная связи

### 5.1. Донорно-акцепторная связь

Большая группа соединений получила название комплексные соединения (комплексные – от лат. *сложный*) [8]. Эти соединения не укладываются в рамки классических, общепринятых представлений о валентности элементов и заслужили славу необъяснимых, экзотических. К таким соединениям относятся и многие неорганические соединения.

Давайте представим себе такой опыт. В двух колбах поместим соляную кислоту (водный раствор  $\text{HCl}$ ) и нашатырный спирт (водный раствор аммиака  $\text{NH}_3$ ). Поставим их рядом. Через некоторое время над колбами можно будет увидеть облачко белого дыма. При более тщательном рассмотрении можно заметить, что это не что иное, как мельчайшие кристаллики. Анализ показывает, что это кристаллики хлористого аммония или нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Этот достаточно простой опыт представляет собой пример, противоречащий на первый взгляд элементарным представлениям о валентности.

Если рассмотреть известные соединения азота и водорода от радикала  $\text{NH}$  до аммиака  $\text{NH}_3$ , то мы увидим, что в них на каждый атом азота приходится от одного до трех атомов водорода. Это говорит о том, что в молекуле аммиака атом азота полностью исчерпал свои способности к образованию химических связей (в нормальном состоянии азот имеет следующую электронную конфигурацию –  $1s^2 2s^2 2p^3$ ). А как же в таком случае молекула аммиака присоединяет молекулу хлористого водорода?

К такому же выводу мы придем, если рассуждения о возможности образования молекулы хлористого аммония мы будем вести от молекулы  $\text{HCl}$ . Хлор одновалентен ( $\text{Cl} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ), он полностью использует свою валентность при образовании ковалентной связи с атомом водорода. Поэтому возникает уже известный вопрос – за счет чего образуется связь между  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$ ?

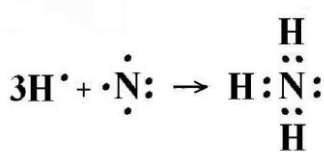
Еще более парадоксальный результат будет получен при растворении хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде. Он распадается на ион  $\text{Cl}^-$  и так называемый ион аммония, в структурной формуле которого рядом с буквой  $\text{N}$ , символом азота, мы видим четыре атома  $\text{H}$ . Так значит, азот здесь проявляет валентность равную четырем, а не трем?

И это не единственный пример. Помимо хлористого аммония можно вспомнить соединения, в которых аммиак вступает во взаимодействие с солями кобальта  $\text{Co}$ , никеля  $\text{Ni}$ , меди  $\text{Cu}$ , платины  $\text{Pt}$ . И не только аммиак отличается такими уникальными способностями. Медный купорос, например ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). В нем на каждую молекулу сернокислой меди приходится пять молекул воды. Возникает вопрос – какова причина объединения этих молекул?

Подобные соединения длительное время вызывали массу вопросов. Поэтому, в отличие от «простых» соединений, которые не противоречат представлениям о валентности, подобные соединения стали называть сложными или комплексными.

Как же происходит образование хлористого аммония?

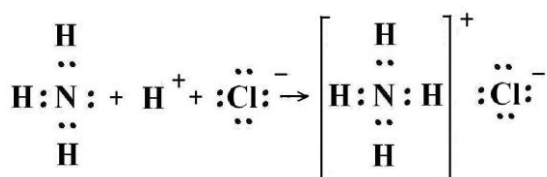
При растворении хлористого водорода в воде молекула HCl распадается на два иона –  $H^+$  и  $Cl^-$ . Молекула аммиака характеризуется наличием неподеленной пары  $s$ -электронов атома азота ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ). Атом азота с помощью свободной



электронной пары, входящей в состав молекулы  $NH_3$ , присоединяет к себе ион водорода (т. е. протон). За счет этого молекула  $NH_4$  приобретает положительный заряд. На схеме этот ион заключен в квадратные скобки.

Называют его ионом аммония. Ион аммония электростатически взаимодействует с ионом хлора, имеющим отрицательный заряд. В результате образуется молекула хлористого аммония.

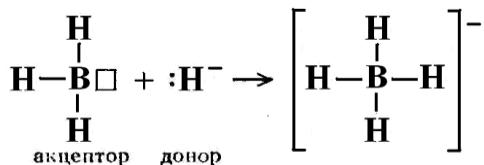
Ион аммония существует за счет дополнительной ковалентной связи (связь возникает благодаря наличию общей пары электронов), однако эта пара



электронов принадлежала изначально атому азота. Такая связь называется донорно-акцепторной или координационной [8]. Она образуется при взаимодействии ионов (или молекул) с молекулами. Молекула, поставляющая неподеленную пару

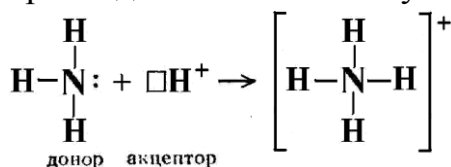
электронов, называется донором, а принимающая ее на вакантную орбиталь – акцептором. Соединения с донорно-акцепторными связями выделены в отдельную группу комплексных соединений, а сами комплексы называют донорно-акцепторными комплексами или комплексами с переносом заряда. А механизм образования по сути ковалентной связи за счет двухэлектронной орбитали одного атома и свободной орбитали другого атома называется донорно-акцепторным [12].

Известно, что простейшим донором электронной пары является



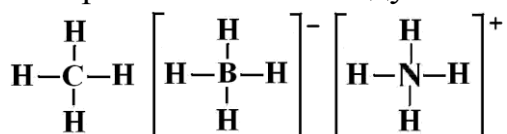
отрицательный ион водорода  $H^-$ . Присоединение отрицательного иона водорода к молекуле  $BH_3$ , у которого есть вакантная  $2p$ -орбиталь (В трехвалентен в возбужденном состоянии –  $1s^2 2s^1 2p^2$ , в нормальном – одновалентен –  $1s^2 2s^2 2p^1$ ), приводит к образованию сложного (или комплексного) иона  $BH_4^-$  с отрицательным зарядом. Простейший акцептор электронной пары – протон, его

присоединение к молекуле  $H_3N$  тоже приводит к образованию комплексного



иона  $NH_4^+$ , но уже с положительным зарядом!

Из сопоставления структурных формул молекулы  $CH_4$  и ионов  $BH_4^-$  и  $NH_4^+$  отчетливо видно, что атомы бора, углерода и азота в этих соединениях четырехвалентны. Следует отметить, что в ионах  $BH_4^-$  и  $NH_4^+$  все четыре связи



равноценны и неразличимы.

Следовательно, в ионах заряд делокализован (или рассредоточен) по всему комплексу.

Рассмотренные примеры показывают, что способность атома образовывать ковалентные связи обуславливается не только одноэлектронными, но и двухэлектронными орбиталями и, соответственно, наличием вакантных орбиталей. Таким образом, химическая активность в

общем случае определяется числом орбиталей, использованных при образовании химической связи.

Впервые объяснил строение комплексных соединений профессор Цюрихского университета Альфред Вернер (1866 – 1919). Основные положения теории комплексных соединений он сформулировал в 1893 году в статье «О строении неорганических соединений».

Центральный ион Альфред Вернер назвал ионом-комплексообразователем. Окружающие его атомы или молекулы, непосредственно связанные с ним за счет неподеленных электронных пар, – лигандами (от лат. *ligare* – связывать). Центральный ион с лигандами образуют внутреннюю сферу комплекса. То, что не входит во внутреннюю сферу и присоединено к ней «нормальными» химическими связями, составляет внешнюю сферу комплекса. Число электронов, отданных для ее образования центральным атомом, соответствует его «классической» валентности, которую Вернер назвал главной (или нормальной). Для обозначения числа лигандов он ввел понятие побочной (или вторичной) валентности.

Следует подчеркнуть, что эту концепцию Вернер выдвинул задолго до того, как появилась теория строения атомов и молекул, позволяющая объяснить строение подобных соединений.

Комплексные соединения принято обозначать формулами особого вида. Все, что составляет внутреннюю сферу комплекса, пишется в квадратных скобках: сначала центральный ион, потом лиганды. Если у всех лигандов один и тот же состав, то он выражается формулой в круглых скобках, а индекс справа внизу указывает на число лигандов. За квадратными скобками пишется все то, что входит во внешнюю сферу комплекса. Например,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Заметим, что существуют комплексы без внешней сферы.

Подчеркивая, что лиганды располагаются около центрального атома в строгом порядке, Вернер ввел понятие о «координационном числе», дающем информацию о количестве лигандов, которые «окружают» центральный атом. Так, в соединении  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  координационное число равно четырем, в соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  оно равно шести. В согласии с такой терминологией комплексные соединения принято называть также координационными, а учение о них – координационной химией.

Донорно-акцепторные комплексы могут иметь различную полярность, вплоть до полного разделения зарядов. Строение и свойства комплексов зависят от природы орбиталей доноров и акцепторов, участвующих в образовании донорно-акцепторной связи.

Согласно Малликену, все известные доноры можно разделить на три группы.

К первой группе ( $n$ ) отнесены соединения с гетероатомами, включающие атомные орбитали с неподеленными парами электронов (амины – соединения, образующиеся при замещении атомов водорода в молекуле аммиака органическими радикалами, фосфины – органические производные фосфороводорода  $\text{PH}_3$  и т. д.)

Ко второй группе ( $\sigma$ ) отнесены соединения, способные к передаче электронов  $\sigma$ -связей.

В третью группу ( $\pi$ ) включены соединения, содержащие  $\pi$ -молекулярную орбиталь.

Общим для этих трех групп доноров является наличие достаточно высокой в энергетическом отношении  $n$ -атомной орбитали,  $\sigma$ - или  $\pi$ -молекулярной орбитали.

Акцепторы тоже делятся на три группы. К первой группе (V) относятся соединения металлов, в которых наиболее низкой в энергетическом отношении является вакантная  $V$ -валентная орбиталь (галогениды металлов – соединения металлов с галогенами, а также ионы металлов и т. д.).

Ко второй группе ( $\sigma$ ) отнесены такие соединения, как  $I_2$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$  и подобные им, которые могут участвовать в комплексообразовании благодаря наличию у них разрыхляющей  $\sigma^*$ -молекулярной орбитали.

В третью группу включены соединения с  $\pi$ -связями, содержащие низкую в энергетическом отношении  $\pi^*$ -молекулярную орбиталь.

Общим для этих трех групп является наличие достаточно низкой в энергетическом отношении вакантной молекулярной орбитали.

Процесс комплексообразования или образования донорно-акцепторной связи заключается во взаимодействии занятой парой электронов  $n$ -атомной орбитали,  $\sigma$ - или  $\pi$ -молекулярной орбитали донора с вакантной молекулярной орбиталью акцептора с образованием новой молекулярной орбитали с понижением энергии системы. Другими словами, комплексообразование происходит при переносе заряда от донора к акцептору.

В зависимости от характера орбиталей, взаимодействующих при образовании донорно-акцепторных комплексов, они разделены на следующие типы:

$nV (R_2O^*BX_3)$	$\sigma V (RX^*BX_3)$	$\pi V (ArH^*BX_3)$
$n\pi (R_2O^*ArH)$	$\sigma\sigma (RX^*I_2)$	$\pi\sigma (Ar^*I_2)$
$n\sigma (R_2O^*I_2)$	$\sigma\pi (RX^*ArH)$	$\pi\pi (ArH^*ArH)$

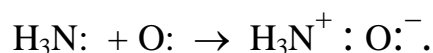
К комплексным соединениям с необычной структурой относятся и так называемые кластеры (от англ. *cluster* – рой, гроздь, группа). Это комплексы, состоящие из довольно большого количества атомов металла, между которыми обычно осуществляется прямое взаимодействие. Такое строение имеет, например, большинство карбониллов – соединений металлов с окисью углерода.

Известны так называемые внутриклексные соединения. В их молекулах атом металла охвачен лигандами, словно клешнями, почему такие комплексы и называют хелатными (от греч. *хэлэ* – клешня). Пример лиганда, широко применяемого для образования хелатных соединений – ацетилацетон. В его молекуле атом металла вытесняет один из входящих в ее состав атомов водорода, вступая в связь с атомом кислорода, а с другим атомом кислорода образует координационную связь. Хелатные комплексы отличаются удивительной устойчивостью, поэтому на их основе разрабатываются термостойкие полимеры.

Важную роль играют комплексные соединения в природе и технике. Примеры: комплекс на основе железа входит в состав гемоглобина, в котором

атом железа способен обратимо присоединять молекулу кислорода (гемоглобин – переносчик кислорода). Используют их в качестве катализаторов, в металлургии для обогащения руд и очистки металлов, в качестве замедлителей коррозии металлов, т. е. в качестве ингибиторов (замедлителей) химических процессов, в качестве красителей, для разделения элементов и т. д.

При образовании донорно-акцепторных связей возможна поляризация молекулы вплоть до полного разделения зарядов. В этом случае химическую связь называют семиполярной (от *semi* – полу, наполовину). Семиполярная связь образуется при взаимодействии занятой *p*-орбитали (или *n*-орбитали) одного из атомов с вакантной *p*-орбиталью другого атома, если возможно полное разделение зарядов. Проявляется она, например, в оксидах аминов:



Такие связи могут рассматриваться как сочетание ковалентной и ионной связей.

В заключение сделаем одно замечание, относящееся к методу валентных связей. Как мы видим, метод валентных связей позволяет понять возможность образования определенного числа ковалентных связей, объясняет направленность ковалентной связи, дает удовлетворительное описание структуры и свойств большого числа молекул. Однако в ряде случаев этот метод не может объяснить природу образующихся химических связей или приводит к неверным заключениям о свойствах молекул.

Так, согласно методу валентных связей, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем, еще в конце позапрошлого века было установлено существование довольно прочного молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$ , энергия разрыва связи составляет 256 кДж/моль. Однако никакой электронной пары в этом случае образоваться не может (в состав иона входит только один электрон!). Таким образом, метод валентных связей не дает удовлетворительного объяснения существованию иона  $\text{H}_2^+$ .

Далее, образование молекулы кислорода  $\text{O}_2$  описывается методом валентных связей как результат образования двух общих электронных пар (см.

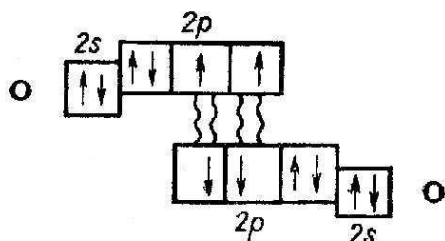


рис.). Согласно такому описанию, молекула  $\text{O}_2$  не содержит неспаренных электронов. Однако магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле  $\text{O}_2$  имеются два неспаренных электрона. Каждый электрон, благодаря наличию у него спина, создает собственное магнитное поле. Направление этого поля определяется направлением спина, так что магнитные поля, образованные двумя спаренными электронами, взаимно компенсируются. Поэтому молекулы, в состав которых входят только спаренные электроны, не имеют собственного магнитного поля. Вещества, состоящие из таких молекул, являются диамагнитными – они выталкиваются из магнитного поля. Напротив, вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, обладают



собственным магнитным полем и являются парамагнитными, такие вещества втягиваются в магнитное поле.

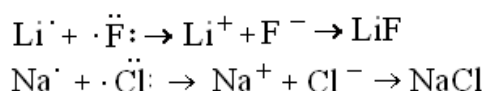
Кислород – вещество парамагнитное, что свидетельствует о наличии в его молекуле неспаренных электронов.

На основе метода валентных связей трудно объяснить и то, что отрыв электронов от некоторых молекул приводит к упрочнению химической связи. Так, энергия разрыва связи в молекуле  $F_2$  равна 155 кДж/моль, а в молекулярном ионе  $F_2^+$  – 320 кДж/моль, аналогичные величины для молекул кислорода  $O_2$  и молекулярного иона  $O_2^+$  равны, соответственно, 494 и 642 кДж/моль.

Приведенные здесь и многие другие факты получают более удовлетворительное объяснение на основе метода молекулярных орбиталей (МО). Действительно, как следует из схемы образования МО-орбиталей в молекуле кислорода (см. рис. 3.5) на молекулярных орбиталях  $\pi^*2p_y$  и  $\pi^*2p_z$  находятся по одному электрону.

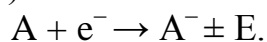
## 5.2. Ионная связь

Образование связи между двумя атомами может происходить за счет передачи электрона от одного атома другому с изменением электронной конфигурации. В результате образуются два разноименно заряженных иона – анион и катион, которые за счет электростатического взаимодействия друг о другом образуют молекулу. Ионная связь образуется только между атомами с небольшими потенциалами ионизации (элементы I и II групп периодической системы) и атомами с большим сродством к электрону (элементы VI и VII групп). Ионную связь можно рассматривать как проявление резко выраженной полярной ковалентной связи. Примером соединений с ионной связью могут служить LiF, NaCl, которые образуются следующим путем:



(Li –  $1s^22s^1$  (I группа), F –  $1s^22s^22p^5$  (VII группа), Na –  $1s^22s^22p^63s^1$  (I группа), Cl –  $1s^22s^22p^63s^23p^5$  (VII группа))

Возможность образования ионной связи связана с электроотрицательностью атомов [8]. Известно около 20 шкал электроотрицательности. Под электроотрицательностью по Малликену понимают полусумму энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Напомним, что энергия сродства к электрону  $E$  – это количество энергии, выделяющейся (или поглощающейся) при присоединении электрона к изолированному невозбужденному атому (или к отрицательно заряженному иону):



Электроотрицательность указывает на способность атома в связанном состоянии притягивать валентные электроны. Например, электроотрицательность Cl составляет 8,395 эВ ( $I = 13,01$  эВ,  $E = 3,78$  эВ [10]), а электроотрицательность Na – 2,938 эВ ( $I = 5,138$  эВ,  $E = 0,74$  эВ). Следовательно, связь в NaCl будет сильно поляризованной.

Строго говоря, элементу нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Она зависит от многих факторов, в частности, от

валентного состояния элемента, типа соединения, в которое он входит, и пр. Тем не менее это понятие полезно для качественного объяснения свойств химической связи и соединений [12].

Часто пользуются понятием об относительной электроотрицательности. Относительная электроотрицательность по Полингу (за электроотрицательность, равную единице, принята электроотрицательность лития) позволяет оценить степень поляризации связи. Значения относительной электроотрицательности элементов можно найти в табл. 5.1. Приведенные здесь данные представляют собой условные величины, так как электроотрицательности элементов в конкретных соединениях могут несколько отличаться.

Таблица 5.1

Относительные величины электроотрицательностей  
элементов (без *f*-элементов) [8]

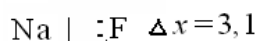
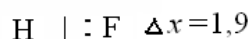
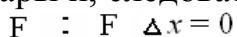
H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Te 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1														

Разность относительных электроотрицательностей  $\Delta x$  определяет степень ионности связи, равную  $q/e \cdot 100 \%$ :

Таблица 5.2

$\Delta x$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,3
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

Принято считать, что если эффективный заряд на атомах превышает значение  $0,5 e$ , т. е.  $q/e \cdot 100 \% \geq 50 \%$  ( $\Delta x > 1,9$ ), возникающая связь между атомами ионная. Покажем на примере соединений фтора, как может изменяться положение общей электронной пары и, следовательно, значение  $\Delta x$ :



Чисто ионной связи соответствует степень ионности, равная  $100 \%$  (соответствующее этому значение  $\Delta x = 3,5$ ), что является практически недостижимым.

Таким образом, ионная связь – это та же поляризованная ковалентная связь со значительно большей степенью поляризации, вследствие чего характер взаимодействия чисто электростатический. Ионная связь поэтому является связью ненасыщенной и не обладает преимущественной направленностью в пространстве. Именно поэтому в соединениях с большей степенью ионности

связи обычно образуются не молекулы, а твердые тела с ионным кристаллическим строением.

В ионном соединении любой ион взаимодействует не с одним, а со многими противоположно заряженными ионами. Их количество определяется координационным числом. Ионные соединения в конденсированном состоянии представляют собой не отдельные молекулы, а связанные за счет электростатических сил отдельные анионы и катионы. При нагревании, при переходе в газообразное состояние существуют отдельные молекулы. Уже при  $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  можно наблюдать молекулы NaCl. Поэтому более правильной записью соединений с ионной связью в конденсированном состоянии нужно считать, например, для хлорида натрия, следующую:  $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_{n/2}$ , где  $n$  – большое число, показывающее число всех ионов в отдельном кристалле соли ( $n$  зависит от размеров кристалла) [9]. Однако общепринятой является запись такая же, как и для молекулярных соединений.

Нереальность «чисто» ионной 100% связи можно объяснить взаимодействием противоположно заряженных ионов в кристаллической решетке вещества. Это взаимодействие приводит к взаимной поляризации ионов, т. е. к смещению внешних электронов ионов относительно их ядер. Наиболее сильное поляризующее действие оказывают положительные ионы с большим зарядом и малым радиусом. Структура внешнего электронного слоя иона играет также немалую роль. Особенно сильно поляризующее действие выражено у катионов типа  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , на внешних электронных уровнях которых находятся 18 электронов.

Поляризуемость ионов, т. е. деформируемость внешних электронных уровней, возрастает с понижением их зарядов и увеличением радиусов. Деформируемость ионов с 18-электронной оболочкой больше, чем ионов с оболочкой благородного газа с тем же зарядом и близким радиусом. Наиболее легко поляризуются крупные (занимающие большой объем) анионы ( $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.), малозарядные катионы с 18-электронной внешней оболочкой ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и др.).

К чему приводит поляризация ионов? Из-за взаимной поляризации ионов возникают индуцированные дипольные моменты и упрочняются связи между ионами. Этим, например, легко объясняется различие в свойствах  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgS}$  и  $\text{ZnS}$  и т.д. Следствием этого является уменьшение междомерного расстояния разноименных ионов и дипольного момента связи. Поэтому полное разделение зарядов в ионных соединениях, например, в соединениях типа  $\text{A}^+\text{B}^-$ , а тем более в  $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$ ,  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3-}$  и др., не может осуществляться. Еще более нереальны высокие заряды, приписываемые атомам в сложных ионах, например,  $7^+$  марганцу в  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{KMnO}_4$ ) или  $6^+$  хрому в  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) или в соединениях с заведомо ковалентным характером связи ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{OF}_2$  и др.). Однако, при решении ряда вопросов (например, при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций) целесообразно также пользоваться гипотетическими зарядами атомов, понятием о степени окисления.

Поляризационно-деформационные явления обуславливают цветность соединений и их термическую устойчивость. Малое поляризующее действие ионов щелочных и щелочноземельных металлов (тип  $8e^-$ ) и незначительная

деформируемость являются причиной их белого цвета и большой термической устойчивости. Оксиды  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$  и др. (тип  $8e^-$ ), наоборот, мало устойчивы к нагреванию, имеют окраску, но не взаимодействуют с водой, как первые, и т.д.

## 6. Водородная связь. Межмолекулярное взаимодействие. Клатраты

### 6.1. Водородная связь

На необычные свойства всем хорошо известной жидкости – воды – обратили внимание очень давно. Еще в 1931 г. Берже и Мендель обнаружили, что атомный вес кислорода, измеренный химическими методами в воде, отличается от результатов, полученных с помощью масс-спектрометров. Хотя различие оказалось небольшим, но оно не менялось от опыта к опыту. Поэтому Берже и Мендель предположили, что существует тяжелый изотоп водорода, атомная масса которого в 2 раза больше обычного водорода. Изотоп получил название дейтерий, D. Вскоре Э. Уошберн и Г. Юри открыли тяжелую воду  $\text{D}_2\text{O}$ . Затем был открыт третий изотоп – тритий T, а затем в 1951 г. удалось получить и сверхтяжелую воду  $\text{T}_2\text{O}$ . Если учесть, что в природе существует три изотопа кислорода, то станет очевидным, что вода – это смесь 18 различных веществ. По весу вода состоит из 11, 19% водорода  $\text{H}_2$  и 88, 81% – кислорода  $\text{O}_2$ .

Перечислим некоторые свойства воды, выделяющие ее в ряду близких по строению веществ [14].

1. Способность быть жидкостью при нормальных условиях. Молекулы очень похожих на воду соединений ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ) намного тяжелее, а образуют при тех же условиях газ. Из таблицы Менделеева следует, что свойства гидридов – соединений элементов с водородом, расположенных в одних и тех же вертикальных столбцах, с ростом массы атомов должны изменяться монотонно. Кислород – элемент 6 группы. В этой же группе находятся S (с атомным весом 32), Se (78), Te (127) и Po (209).

2. «Неправильные» температуры плавления и кипения.

Температуры кипения и плавления  $\text{H}_2\text{O}$  аномально сильно отличаются от аналогичных параметров для водородных соединений элементов из группы кислорода (см. табл. 2) – ( $\text{H}_2\text{O}$  (молекулярная масса равна 18),  $\text{H}_2\text{S}$  (34),  $\text{H}_2\text{Se}$  (80) и  $\text{H}_2\text{Te}$  (129)). Подобные вещества имеют тем меньшие температуры кипения и плавления, чем меньше их молекулярные массы. Эта закономерность соблюдается в ряду теллуридоводород – селеноводород – сероводород, из которо-

Таблица 6.1.

Свойства водородных соединений элементов VIA группы.

Константа	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$
Молекулярная масса	129	80	34	18
Т кипения, $^{\circ}\text{C}$	-4	-42	-61	100
Т плавления, $^{\circ}\text{C}$	-51	-64	-82	0

го явно выпадает молекула воды (см. таблицу 6.1 и рисунок 6.1). Вода, имеющая самую маленькую молекулярную массу, обладает очень высокими температурами кипения и плавления.

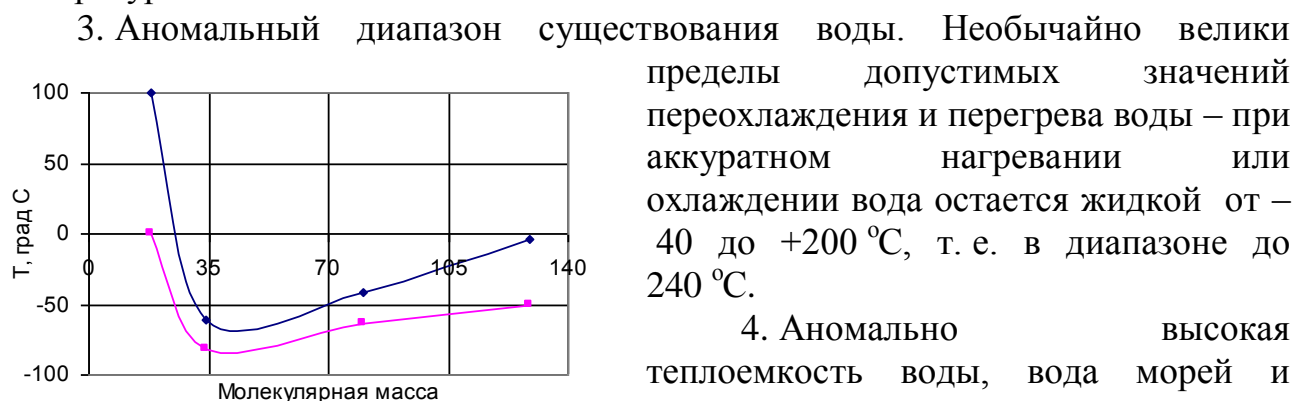


Рис. 6.1. Зависимость температуры кипения (верхняя кривая) и плавления для водородных соединений VIA группы – H<sub>2</sub>O (молекулярная масса равна 18), H<sub>2</sub>S (34), H<sub>2</sub>Se (80) и H<sub>2</sub>Te (129)

4. Аномально высокая теплоемкость воды, вода морей и океанов – гигантский термостат. Теплоемкость воды в 2 раза больше теплоемкости льда, а для всех других веществ фазовый переход почти не сказывается на этой величине.

Теплоемкость воды превышает теплоемкости всех других жидких и твердых веществ (она принята за единицу). Так, теплоемкость спирта равна 0,3, песка – 0,2, железа – 0,1, а платины 0,03 теплоемкости воды. Следовательно, если нагревать равные массы этих веществ, то вода поглотит теплоты в 5 раз больше по сравнению с песком, в 10 и 33 раза больше по сравнению с железом и платиной и во столько же раз дольше тепло это удержит. Около 20 % солнечной энергии расходуется на испарение воды.

5. Диэлектрическая проницаемость – велика в статическом режиме – 81 (для большинства других веществ она не превышает 10). В переменных полях она значительно меньше. Меньше она и в пространственно переменных полях.

Все эти аномальные свойства воды говорят о том, что молекулы H<sub>2</sub>O в воде довольно прочно связаны между собой и образуют молекулярную конструкцию, которая противодействует любым внешним разрушающим воздействиям – тепловым, электрическим, механическим. Поэтому и нужно подвести так много тепла к воде, чтобы превратить ее в пар, поэтому так велика удельная теплота испарения воды. Именно эти связи и являются ключом к пониманию особых свойств воды. В 1920 г. американские ученые У. Латимер и У. Родебуш предложили назвать эти особые связи водородными. С тех пор этот вид химической связи стал хрестоматийным, вошел во все учебники и стал предметом серьезных фундаментальных исследований.

Водородная связь возникает в соединениях атома водорода с сильно электроотрицательными элементами (F, O, N, Cl, Br, ...). Это дополнительная связь, осуществляемая атомами водорода, ковалентно соединенными в молекулах с атомами электроотрицательных элементов [8]. Наличие в ряде соединений водородной связи объясняет наблюдаемые аномалии химических и физических свойств. Важную роль играют водородные связи в биологически активных молекулах.

Рассмотрим на примере молекулы воды механизм образования водородной связи. В молекуле воды между атомом кислорода и атомами водорода

осуществляется полярная ковалентная связь. В результате поляризации связи электроны от атома водорода смещаются к атому кислорода, происходит образование диполя, на одном конце которого находится почти полностью лишенный электронного облака протон (происходит протонирование атома водорода). Между протоном и имеющим отрицательный заряд атомом кислорода соседней молекулы за счет электростатических сил возникает дополнительная водородная связь, приводящая к ассоциации молекул воды и образованию димер,

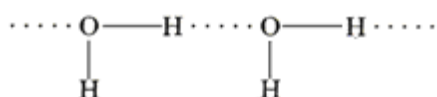


Рис. 6.2. Водородные связи между молекулами воды.

тример и т. д. Такие образования молекул воды можно представить следующим образом (см. рис. 6.2). Точками обозначены дополнительные водородные связи.

Водородные связи могут существовать как между молекулами (как в приведенном выше примере с молекулой воды), так и между атомами внутри молекул (например, между атомами кислорода и водорода в молекуле ацетилацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ).

Другими словами, благодаря водородной связи может происходить соединение двух атомов разных молекул или одной молекулы. Всегда, когда

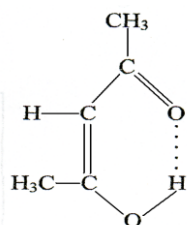


Рис. 6.3. Водородные связи в молекуле ацетилацетона

атом водорода связан с атомом А и это соединение проявляет кислотные свойства, он может образовывать водородные связи:  $\text{A} - \text{H} + \text{B} \rightarrow \text{A} - \text{H} \cdots \text{B}$ . С соединением  $\text{A} - \text{H}$  могут реагировать те молекулы В, которые являются хорошими донорами. Например,  $\text{HCl}$  образует довольно прочную водородную связь с диэтиловым эфиром (энергия связи  $\approx 6$  ккал/моль).

Прочность водородной связи зависит от дипольного момента. Известно, что дипольный момент молекулы  $\text{HF}$  равен  $1,91 \text{ D}$  (дебай,  $1\text{D} = 10^{-18}$  эл. стат. ед.  $= 8 \cdot 10^{-30}$  Кл·м), а молекулы  $\text{HCl}$  –  $1,07 \text{ D}$ . Следовательно, в молекуле  $\text{HCl}$  водородная связь более слабая. Поэтому водородная связь в молекуле воды занимает промежуточное положение между связями в молекулах  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ .

Водородная связь по величине энергии является промежуточной между физической связью – ван-дер-ваальсовыми силами – и химической – донорно-акцепторной, она меньше энергии ковалентной связи. Энергия водородной связи лежит в интервале от  $2,3$  ккал/моль ( $9,63$  кДж/моль) для  $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$  до  $7,0$  ккал/моль ( $29,31$  кДж/моль) для фтористого водорода  $\text{F} - \text{H} \cdots \text{F}$ , в среднем составляет  $10 \div 30$  кДж/моль (в воде –  $25,5$  кДж/моль). Этой энергии достаточно для ассоциации молекул.

Длину водородной связи обычно оценивают по расстоянию между центрами атомов, связанных через атом водорода. В жидкой воде расстояние между атомами кислорода составляет около  $2,9 \text{ \AA}$ , а длина связи  $\text{O} - \text{H}$  равна  $1,1 \text{ \AA}$ . Следовательно, на долю водородной связи приходится  $1,8 \text{ \AA}$ . В органических кислотах и спиртах водородная связь считается сильной, если расстояние между атомами кислорода близко к  $2,5 \text{ \AA}$  и слабой при расстоянии  $2,7 \text{ \AA}$ .

Атом водорода может играть роль «мостика», связывающего два атома, не только в водородной связи. Это можно показать на примере соединений бора с водородом (так называемых боранов), простейший представитель которых имеет

формулу  $\text{BH}_3$ . Молекулы взаимодействуют между собой, образуя димерные молекулы  $\text{B}_2\text{H}_6$  за счет связей  $\text{B} - \text{H} \dots \text{B}$  (см. рис. 4.2). Принципиальное отличие этих связей от водородных заключается в отсутствии атомов сильно отрицательного элемента, место которых занимают атомы бора, обладающие вакантными орбиталями. За счет перекрывания  $1s$ -орбитали атома водорода с двумя  $sp^3$ -гибридными орбиталями атомов бора образуется трехцентровая связь, которая обслуживается одной парой электронов. Это вызвано недостатком электронов у атомов бора, поэтому соединения такого типа называют электронодефицитными. Направление четырех гибридных орбиталей атома бора определяет угол, который образуют атомы в связи  $\text{B} - \text{H} - \text{B}$ , близкой к  $70^\circ$ .

Водородная связь сильно направлена. Другое важное свойство водородной связи называется кооперативностью и означает, что образование одной водородной связи способствует возникновению рядом следующей связи и т.д. Физико-химическая природа кооперативности состоит в том, что две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя водородную связь, вступают в кислотно-щелочное взаимодействие, в результате которого одна молекула становится более кислой, а другая – более щелочной. Поэтому для образования этими же молекулами и других водородных связей требуется меньше энергии.

Итак, ключ к пониманию особых свойств воды и ее растворов лежит в концепции водородной связи. Однако это необходимое, но не достаточное условие. Известно, что не только молекулы воды могут образовывать водородные связи, но и молекулы других веществ, таких как аммиак  $\text{NH}_3$  или фтористоводородной кислоты  $\text{HF}$ . Но ни эти, ни какие другие вещества не обладают всем спектром аномальных свойств, характерных для воды. Чтобы разобраться с этими вопросами, нужно хорошо понимать молекулярную структуру этой жидкости – воды.

На внешней орбитали кислорода находятся 6 электронов. Это означает, что на трех  $2p$ -орбиталях располагаются 4 электрона, два из которых представляют собой неподеленную пару. Два неспаренных электрона атома кислорода могут образовать две ковалентные связи с атомами водорода. За счет высокой электроотрицательности атома кислорода происходит протонирование атома водорода, т.е. смещение к атому кислорода «водородных» электронов. В следствие этого та часть молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , где располагается водород, становится положительно заряженной. Два неподеленных электрона атома кислорода в образовании связей участия не принимают. Но это в изолированной молекуле воды. За счет взаимодействия двух диполей  $\text{O} - \text{H}$ , как известно угол между этими двумя связями в изолированной молекуле воды отличается от  $90^\circ$  и устанавливается равным  $104,28^\circ$  ([14]), а молекула воды – нелинейная. Молекула воды как бы старается оттолкнуть неподеленную пару подальше от связей  $\text{O} - \text{H}$ . Поэтому орбиты сильно вытянуты в сторону, противоположную атомам водорода, а для того чтобы еще больше удалить неподеленную пару, плоскости орбит повернуты перпендикулярно плоскости  $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ . Таким образом, конфигурация молекулы воды трехмерная, форма ее похожа на пакет молока, в центре которого находится атом кислорода, а в двух вершинах – по атому водорода. Разные ребра этой молекулярной пирамиды заряжены по-разному,



поэтому молекула воды обладает значительным дипольным моментом равным 1,87 D.

В результате такого строения молекулы воды она может быть одновременно и донором и акцептором при объединении молекул в сложную

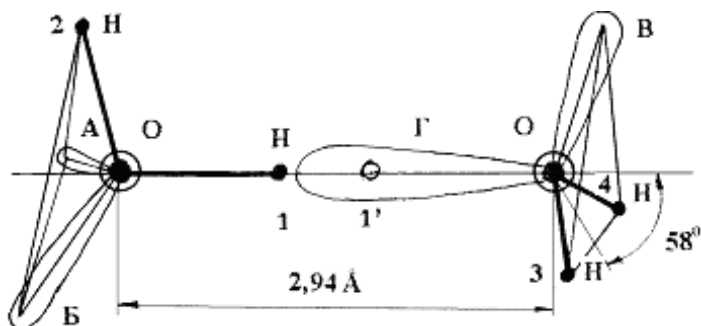


Рис. 6.4. Строение димера молекулы воды  $(\text{H}_2\text{O})_2$

трехмерную конструкцию. Это свойство делает молекулу воды идеальным и единственным материалом для построения разветвленной сети водородных связей, и в наиболее совершенном виде такая сеть существует во льду. Каждый из протонов-водородов любой молекулы воды может прочно

связываться с вытянутым неподеленным электроном другой молекулы (при этом первая молекула оказывается донором, а вторая – акцептором) и образовывать новую водородную связь. Два протона плюс два неподеленных электрона – следовательно, каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может участвовать в образовании четырех водородных связей, одновременно осуществляемых одной молекулой.

Само по себе количество водородных связей одной молекулы не может объяснить происхождение той уникальной молекулярной конструкции, которая делает воду уникальной жидкостью. Важна ориентация этих связей (см. рис. 6.4). Это димер  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  соединены водородной связью с помощью атома водорода, обозначенного цифрой 1. Этот атом может быть как около «своего» атома кислорода в точке 1, так и около «чужого» в точке 1'. Каждая из молекул  $\text{H}_2\text{O}$  может образовывать еще по три водородные связи, молекула слева в направлениях 2H, A и Б, правая – в направлениях 3H, 4H и В. Плоскость второй молекулы 3–4 перпендикулярна плоскости первой молекулы 1 – O – 2 и наклонена под углом  $58^\circ$  к линии O – O, соединяющей атомы кислорода двух молекул. Эта так называемая линейная структура воды довольно хорошо описывает реальную водородную связь молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В данном случае термин «линейная» означает, что протон, обозначенный на рис. цифрой 1, находится точно на линии O – O (на самом деле он несколько отклоняется от O – O связи, угол 1 – O – 2 равен  $2^\circ$ ). Этот протон имеет два равновесных состояния – он может находиться как вблизи «своего» атома кислорода, на расстоянии примерно  $1 \text{ \AA}$ , так и вблизи «чужого» атома на расстоянии  $1.7 \text{ \AA}$  от «своего», т. е. наряду с обычным димером  $\text{HO} - \text{H} \dots \text{OH}_2$  стабильной оказывается также и ионная пара  $\text{HO} \dots \text{H} - \text{OH}_2$ . В последнем случае дипольный момент молекулы возрастает до 10 D. Было установлено, что состояние «протон около чужого кислорода» характерно для границы раздела фаз – вода – твердое тело или вода – газ.

Благодаря наличию в молекуле воды водородной связи вода считается самым аномальным соединением на Земном шаре. Она обладает физико-химическими свойствами, которые отличают ее от других веществ. Многие химические константы приняты в качестве эталона. Температура таяния льда (температура плавления) при давлении 101,325 кПа (760 мм рт. ст., 1 атм – это давление принято за нормальное) – это «нуль» точка температурной шкалы



Цельсия, и температура кипения воды при том же давлении – за 100 град. шкалы Цельсия.

Вода обладает исключительно большой теплотой испарения, значительной теплотой плавления, огромным поверхностным натяжением, высокой диэлектрической проницаемостью и другими аномальными свойствами. При охлаждении плотность воды также изменяется аномально. Большинство известных веществ при переходе из жидкого состояния в твердое уменьшается в объеме, при этом их плотность увеличивается. Вода наоборот, при переходе из жидкого состояния в твердое уменьшает свою плотность. Плотность льда равна  $0,92 \text{ г/см}^3$  при  $0^\circ\text{C}$ , увеличиваясь при охлаждении до  $3,98^\circ\text{C}$  до  $1 \text{ г/см}^3$ . В результате такого поведения плотности воды при замерзании лед находится на поверхности воды и защищает водоемы от полного вымерзания, в результате жизнь в воде при  $T < 0^\circ\text{C}$  не прекращается и холодной зимой.

Химическая активность воды проявляется в ее реакциях со щелочными и щелочноземельными металлами, их оксидами, активными неметаллами и большинством кислотных оксидов.

Вода – очень сильный полярный растворитель, силы притяжения между противоположными зарядами в воде в 81 раз меньше, чем в вакууме.

Вода – основная биологическая жидкость и довольно инертный растворитель многих органических и неорганических веществ. Это ее свойство очень важно для всех живых организмов, которые получают питательные вещества в мало измененном виде. Все существующие в природе тела содержат растворенную или адсорбированную воду, даже если в их составе нет химически связанной воды.

Даже в ничтожно малых количествах вода обладает каталитической активностью. В отсутствие влаги, например, водород не реагирует с хлором, серная кислота – даже со щелочными металлами, гремучий газ не взрывается даже при высокой температуре. Все не содержащие воду органические и неорганические жидкости имеют более высокую температуру плавления и другие константы. Например, температура кипения безводного бензола выше на  $26^\circ\text{C}$ , этилового спирта – на 60, ртути – почти на  $100^\circ\text{C}$ .

В обычной воде 0,02 % примесей составляет тяжелая вода  $\text{D}_2\text{O}$ . Вследствие большой разницы между атомной массой дейтерия и протия константы тяжелой и обычной воды различны. Температура плавления тяжелой воды  $3,8^\circ\text{C}$ , температура кипения  $101,4^\circ\text{C}$ , температура максимальной плотности  $11,6^\circ\text{C}$ .

## 6.2. Межмолекулярное взаимодействие

Различия в свойствах и поведении идеального и реального газов впервые объяснил взаимодействием между молекулами голландский физико-химик Ван-дер-Ваальс. Учет этот он осуществил путем введения поправок в уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клайперона, которые позволили учесть внутреннее давление газа, вызванное межмолекулярными силами, и собственный объем газа. Позже силы межмолекулярного взаимодействия стали называть силами Ван-дер-Ваальса [8].

Уравнение Менделеева-Клайперона имеет следующий вид:

$$PV = \left( \frac{m}{\mu} \right) RT = nRT, \quad (6.1)$$

где  $P$  – давление,  $V$  – объем газа,  $m$  – масса,  $\mu$  – молекулярный вес,  $T$  – температура газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,3144 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·град =  $8,3144 \cdot 10^7$  Эрг/моль·град).

Ван-дер-Ваальс в уравнение Менделеева-Клайперона ввел поправки, показывающие на сколько реальный газ отличается от идеального. Соответственно, уравнение Ван-дер-Ваальса можно представить следующим образом:

$$\left( P - \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (6.2)$$

где  $a/V^2$  – поправка к давлению, учитывающая силы взаимодействия между молекулами в реальном газе,  $b$  – поправка к объему, учитывающая объем наиболее плотной упаковки молекул. При  $a, b = 0$  уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение Менделеева-Клайперона.

Этими силами, силами Ван-дер-Ваальса, объясняется возможность сжижения газов и перехода их в твердое состояние. Они имеют небольшие значения и быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами – пропорционально  $1/r^7$ . Поэтому такие вещества имеют малую прочность, характеризуются низкими температурами плавления и кипения. О силе межмолекулярного взаимодействия можно судить по энергии сублимации кристаллических веществ. Например, энергия диссоциации молекул хлора равна 242 кДж/моль, а энергия сублимации хлора – 25,2 кДж/моль. Энергия межмолекулярного взаимодействия примерно на один – два порядка меньше, чем энергия ковалентной связи.

Большая разница в теплоте испарения некоторых молекулярных веществ, изменяющаяся в связи с различием температуры кипения, свидетельствует о неоднородности сил Ван-дер-Ваальса (за вычетом работы расширения при испарении, приближенно равной  $RT$ ). Данные по некоторым веществам приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2.

Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	Теплота испарения, кДж/моль.
He	4,2	0,054
H <sub>2</sub>	20,4	0,88
N <sub>2</sub>	77,0	5,07
O <sub>2</sub>	90,1	6,11
Kr	119,9	8,04
Xe	165,1	11,26
NH <sub>3</sub>	239,6	19,59
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	351,4	36,59
H <sub>2</sub> O	373,1	37,26

Когда речь идет о силах Ван-дер-Ваальса, имеются в виду три типа взаимодействия молекул – ориентационное, индукционное и дисперсионное [8].

Ориентационное взаимодействие проявляется при взаимодействии полярных молекул. Молекулы стремятся ориентироваться друг относительно друга благодаря взаимодействию диполей с противоположно заряженными концами. Процесс этот сопровождается понижением общей энергии системы и электростатическим притяжением молекул, распространяющимся на весь кристалл. Чем больше дипольный момент молекулы, тем прочнее образующаяся связь и выше энергия сублимации. Ориентационное взаимодействие сильно зависит от температуры (зависимость обратно пропорциональная).

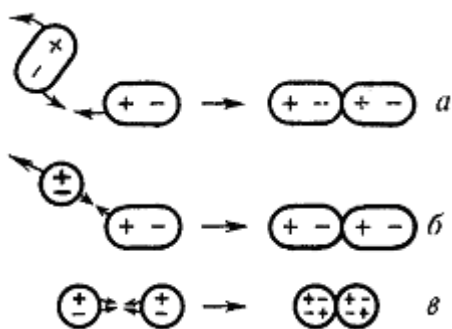


Рис. 6.5. Схематическое изображение ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия между молекулами

Индукционное взаимодействие характерно для взаимодействующих полярных и неполярных молекул. Под влиянием электростатического поля полярной молекулы в молекуле неполярной наводится кратковременный электрический момент, затем обе молекулы взаимодействуют между собой как два диполя. Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры. Она возрастает с увеличением поляризуемости молекул.

Наиболее универсальное – дисперсионное взаимодействие проявляется в чистом виде между молекулами благородных газов –  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$  и др. и объясняет их жидкое и твердое состояния. Движение электронов в атомах, а также колебание ядер и связанное с этим непрерывное изменение взаимного расположения электронов и ядер вызывает появление мгновенных дипольных моментов. Они возникают согласованно, так что концы соседних молекул (диполей) оказываются противоположно заряженными. Это приводит к их взаимному притяжению. Дисперсионные силы не зависят от температуры. Они увеличиваются с ростом числа электронов в молекуле, что является основной причиной возрастания температуры кипения с ростом молекулярной массы углеводородов.

Таким образом, силы Ван-дер-Ваальса имеют электрическую природу, в силу этого характеризуются отсутствием насыщаемости. Об относительной роли различных проявлений сил Ван-дер-Ваальса можно судить по данным следующей таблицы 6.3.

Таблица 6.3.

Вещество	Ориентационное взаимодействие	Индукционное взаимодействие	Дисперсионное взаимодействие	Электрический момент, $10^{30}$ Кл/м
$CH_4$ и его гомологи	0	0	100	0
CO	0,005	0,09	99,905	0,40
HI	0,1	0,4	99,5	1,27
HBr	3,3	2,2	94,5	2,60
HCl	14,4	4,2	81,4	3,43
$NH_3$	44,6	5,4	50,0	4,80

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	55,0	12,6	32,4	5,66
CH <sub>3</sub> OH	63,4	14,4	22,2	5,76
H <sub>2</sub> O	77,0	4,0	19,0	6,13

Из таблицы видно, что с ростом электрического момента диполя молекулы заметно возрастает относительная роль ориентационного взаимодействия и уменьшается вклад дисперсионного эффекта. Относительная роль индукционного взаимодействия ни в одном из перечисленных в таблице веществ не является доминирующей.

### 6.3. Соединения включения. Клатраты

До сих пор речь шла о различных химических связях, благодаря которым образуются все известные химические соединения. Однако существует еще группа соединений, образующихся без участия химических связей в обычном понимании (иногда их называют «соединения без химических связей»). Наиболее известной группой таких соединений являются так называемые соединения включения или клатраты. Они образуются при внедрении молекул одного вещества в полости или кристаллические решетки другого. Подобные соединения занимают промежуточное положение между твердыми растворами внедрения и истинными химическими соединениями. Валентные силы в них не действуют, но молекула включения не может покинуть своего места. Она не имеет возможности выхода во внешнюю среду, так как она окружена молекулами включающего ее вещества. Обязательным условием образования соединений включения является соответствие пространственных размеров и конфигурации внедряемых молекул пространственным размерам и формам полостей включающих их веществ. Соединения включения обычно образуются при смешении насыщенных растворов компонентов или при простом растирании веществ.

Энергия связи включенной молекулы за счет ван-дер-ваальсовых сил, действующих на включенную молекулу, невелика. В среднем она составляет величину  $20 \div 40$  кДж/моль, но иногда за счет сложения сил взаимодействия со многими окружающими молекулами может достигать значений порядка  $120 \div 130$  кДж/моль.

В зависимости от пространственных размеров и конфигурации полостей соединения включения можно разделить на решетчатые (в которых полости возникают только при образовании кристаллической решетки), молекулярные (полости существуют в одной молекуле) и соединения включения, которые образуются высокомолекулярными веществами за счет полостей между цепями макромолекул.

В свою очередь решетчатые соединения включения могут быть разделены на каналные (полости подобны каналу) и клатратные (полости подобны клетке).

Основная область применения клатратов – хранение газов или их разделение. Так, соединение включения с мочевиной (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – бесцветные кристаллы без вкуса и запаха) используют для разделения углеводов, отличающихся строением углеводородной цепи. К веществам, легко образующим соединения включения, относятся целлюлоза, крахмал, различные

белки, минералы и многие другие вещества. Соединения включения довольно широко распространены в природе.

По-видимому, о клатратах идет речь в статье «Два в одном» (журнал «Ломоносов вместе с NewScientist», №3, 2003), в которой в очень доступной форме сообщается о результатах исследований «принципиально нового класса веществ» в МГУ. Это «вещество с кристаллической решеткой, например, полупроводника  $\text{Sn}_{10}\text{In}_{14}\text{P}_{22}$ . Внутри каждой из ячеек расположены атомы йода ( $\text{I}_8$ ). Решетку называют «хозяином», вещество внутри – «гостем». И вся хитрость в том, что «гость» химически не связан с «хозяином». Как косточка в вишне? Но «сидит» крепко. И обеспечивает уникальный набор свойств. К тому же «гость» и «хозяин» представляют собой электрически заряженные группы.»

Ученые из МГУ показали, что электропроводность таких супрамолекулярных веществ – величина типичная для полупроводников, а теплопроводность очень мала, такая же как у аморфных материалов. Это и сулит некие перспективы.

«Очевидные проблемы поиска новых термоэлектрических материалов вызваны необходимостью одновременно добиваться того, чтобы электропроводность вещества была высокой, а теплопроводность низкой. Эти два свойства обычно сопутствуют друг другу, и их независимое изменение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей. Действительно, плохой проводник электричества сильно нагревается из-за сопротивления материала, что приводит к рассеянию тепла, тогда как хороший проводник электричества одновременно хорошо проводит тепло, вызывая нагревание рабочего контакта.»

Сравнительно большой коэффициент теплопроводности полупроводников очень удобен при их использовании в микроэлектронике – за счет теплопередачи легко отводится тепло, выделяемое в полупроводнике. Это позволяет увеличивать рабочую частоту микросхем.

Однако полупроводники можно применять не только в микроэлектронике. Еще в 1834 г. французский физик Ж. Пельтье (1785 – 1845) открыл эффект связанный с выделением или поглощением некоторого количества теплоты при прохождении тока через контакт (спай) двух разнородных проводников. Эффект Пельтье особенно значителен, когда одно из двух контактирующих веществ – полупроводник, а другое – металл. Говорят, что в этом случае особенно велик «коэффициент Зеебека, характеризующий эффективность преобразования электроэнергии в тепло. Само явление сравнительно давно начали использовать в термостатах, кристаллизаторах. Но широко применять эффект Пельтье в быту мешала высокая теплопроводность существующих материалов. Как правило, «полученный» холод растекается по объему контакта настолько быстро, что не дает получить низкую температуру, теоретически достижимую. А с помощью кристаллов, открытых группой А. В. Шевелькова, за счет низкой теплопроводности этих веществ,» удастся избежать подобного недостатка.

«Более того, кроме эффекта Пельтье, для тех же самых веществ имеет место обратный эффект» – эффект Зеебека – возникновение термоэдс в замкнутой электрической цепи, составленной из последовательно соединенных разнородных металлов или полупроводников, спаи которых находятся при

различных температурах (открыт в 1821 г. немецким физиком Т. Зеебеком (1770 – 1831). «Когда на контакте полупроводник – металл возникает разность температур, то появляется и разность потенциалов. Через систему обратной связи это позволит регулировать ток и тем самым менять температуру в широких пределах.» Эти новые материалы можно использовать для охлаждения продуктов (холодильник), в приемниках инфракрасного излучения (при температуре  $-240^{\circ}\text{C}$  можно увеличить чувствительность приборов ночного видения в 10 раз).

## 7. Новые аллотропные формы углерода

Уже более 10 лет наблюдается бурный рост потока информации в области фуллереноподобных материалов. Они представляют собой новый класс углеродных материалов. Большой интерес вызывает особенность строения фуллеренов, обусловленная их сферичностью. Завершенность элементарной структурной единицы, по сравнению с бесконечными кластерами атомов в карбине, графите и алмазе, обуславливает уникальную способность фуллеренов растворяться в различных растворителях. Это единственная растворимая форма углерода. Фуллерены представляют собой интересный объект для исследований во многих областях науки – физике, химии, биологии, медицине, геологии, материаловедении и др. Благодаря наличию у молекулы фуллерена большого количества атомов углерода открываются неограниченные возможности синтеза различных соединений с новыми свойствами и возможностями. Разработка и использование материалов, обладающих сложным комплексом физико-химических свойств, являются одной из основополагающих предпосылок создания техники XXI века. Их области применения – квантовая физика, сверхтвердые материалы, возможности по снижению трения, медицина (при лечении рака), создание плоских телевизионных трубок нового типа и т. д. [15, 16].

### 7.1. Фуллерены

В 1973 г. Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн [Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, *s*-икосаэнтре и карбо-*s*-икосаэнтре // Докл. АН СССР.-1973.- 209, №3.- С.610 – 612.] в России и в Японии [Osawa E. Kogaku (Kyoto). – 1970. –Vol. 25. – Р. 854 (in Jap.)], с помощью методов квантовой механики предсказали возможность существования шаровидных молекул углерода, карбододекаэдра –  $\text{C}_{20}$  и карбо-*s*-икосаэдра –  $\text{C}_{60}$  (карбо – от лат. *carbonis* – уголь, часть слов, означающая – относящийся к соединениям углерода, додекаэдр – от греч. *dodeka* – двенадцать и *hedra* – грань – один из пяти правильных многогранников, имеет 12 граней (в виде пятиугольников), 30 ребер, 20 вершин (в каждой сходятся 3 ребра), икосаэдр – от греч. *eikosi* – двадцать и *hedra* – грань – один из пяти правильных многогранников, имеет 20 граней (в виде треугольников), 30 ребер, 12 вершин (в каждой сходятся 5 ребер)). Благодаря замкнутой электронной оболочке они должны быть устойчивыми и обладать химической стабильностью. На рис. 7.1г показан предсказанный карбо-*s*-икосаэдр, который позже назвали фуллереном. Такое название было им дано в честь американского архитектора и инженера Ричарда Бакминстера Фуллера

(1895 – 1983), который впервые построил геодезический купол, состоящий из шести- и пятиугольников и представляющий собой пространственную стальную сетчатую оболочку из прямых стержней.

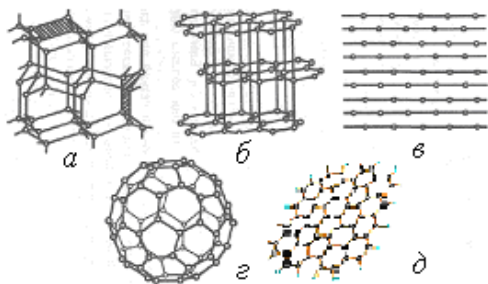


Рис. 7.1. Аллотропные формы углерода – алмаз (а), графит (б), карбин (в), фуллерен (г), графен (д)

В 1985 г. Н. В. Крото, Р. Ф. Керл, Р. Е. Смоли [Kroto H.W., Kerl P.F., Smolli P.E.// Nature. – 1985. Vol 318. – P.162.] промоделировали условия существования «углеродных звезд» путем испарения графита при температуре 10000 °С под действием лазера в струе гелия. На масс-спектрограммах паров углерода они

обнаружили четкий пик для массы 720 и небольшой пик для массы 840, соответствующие кластерам, состоящих из 60 и 70 атомов углерода. Позже было установлено, что кластеры эти являются индивидуальными молекулами. За открытие и исследования фуллеренов Н. В. Крото, Р. Ф. Керлу и Р. Е. Смолли в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии в области химии.

В 1990 г. П. Кречмер и Д. Хаффман предложили метод получения фуллеренов путем испарения графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия [Kratschmer W., Lamp L.D., Fotiropoulos K., Huffman D.R.// Nature. –1991. – Vol.347. – P.354.]. Кроме молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при этом образуется целый спектр других углеродных шаровидных молекул с большой массой. Наиболее широко известный фуллерен из 60 атомов углерода имеет форму футбольного мяча (в ранних работах авторы называли его футболеном), а фуллерен из 70 атомов – форму регбийного мяча. В настоящее время фуллерены принято обозначать так:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  и т. д. (индекс указывает на число атомов углерода). Дальнейшие исследования показали, что фуллерены можно выделить из конденсированных продуктов испарения графита путем экстрагирования (экстрагирование (от лат. *extrahere* – извлекать, хим. – извлечение вещества из смесей в особых аппаратах – экстракторах, производимое с помощью растворителей) ароматическими растворителями, например бензолом, толуолом или ксилолом. Кроме того, их можно выделить путем сублимации в вакууме при температурах 450 – 600 °С.

Что же представляют собой фуллерены – новые углеродные наноструктуры? Давно известны две аллотропные (от греческого *allos* – другой + *tropos* – поворот, свойство, изменение, т. е. существующие в виде двух или нескольких простых веществ, состоящих из одного и того же химического элемента, например, углерода) формы углерода – алмаз и графит. Первый из них является одним из наиболее твердых известных в природе веществ, второй – очень мягким материалом. Структура алмаза представляет собой трехмерную сетку объединенных одинарными  $sp^3$ -связями атомов углерода, обладает кубической гранецентрированной решеткой с периодом  $a = 0,3354$  нм (см. рис. 7.1а). Графит имеет форму слабо связанных друг с другом двумерных плоскостей – сеток, образованных шестичленными кольцами с  $sp^2$ -связями с кратностью связи равной 1,5. Кристаллическая решетка графита гексагональная, слоистая, с периодами  $a = 0,2461$  нм и  $c = 0,6708$  нм (рис. 7.1б). В 1967 г. в Институте элементоорганических соединений АН СССР была синтезирована

третья аллотропная форма углерода – карбин, состоящая из линейных, палочкообразных молекул углерода с *sp*-электронной конфигурацией (рис. 7.1в) [Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М. Карбиновая аллотропная форма углерода. // Вестник АН СССР. – 1978. – №1. – С.70–78.]. Графен представляет собой монослой атомов углерода и является одним из углеродных объектов, наиболее активно исследуемых учеными (см. рис. 7. 1д) [Гейм А., Новоселов К., Нобелевская премия по физике за 2010 г.].

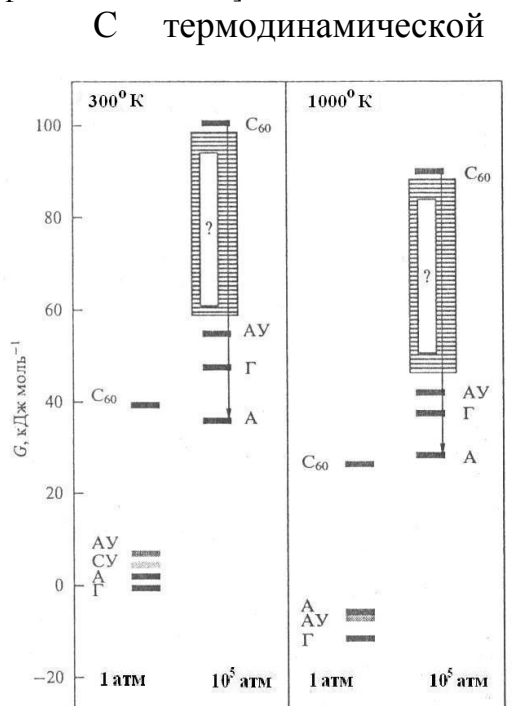


Рис.7.2. Энергия Гиббса графита (Г), стеклоуглерода (СУ), аморфного углерода (АУ) и фуллерита  $C_{60}$  при  $P = 1 \text{ атм}$  и  $10^5 \text{ атм}$  и  $T = 300$  и  $1000^\circ \text{К}$

С термодинамической точки зрения получение фуллерита  $C_{60}$ , кристаллической фазы фуллерена  $C_{60}$ , означало обнаружение нового метастабильного состояния твердого углерода, которое к тому же представляло и новую вершину метастабильности в углеродной системе [В. А. Давыдов. Магнитоупорядоченное состояние углерода на основе полифуллеренов  $C_{60}$ . УФН, **172**, №11, 1295, 2002.]. Как следует из энергетической диаграммы (рис. 7.2), до открытия фуллеренов энергетический диапазон, соответствовавший области существования известных форм твердого углерода, составлял при нормальных условиях около 10 кДж/моль. С получением фуллерита  $C_{60}$  верхняя граница этого диапазона поднялась, и он стал составлять около 40 кДж/моль. Диаграмма наглядно показывает, что использование фуллерита  $C_{60}$  в качестве исходного состояния системы позволяет рассчитывать на получение целого семейства новых углеродных материалов,

энергетические уровни которых могли бы быть расположены в недоступном до открытия фуллеренов диапазоне энергий и которые могли бы образовываться в качестве промежуточных состояний в процессе перехода системы от крайне метастабильного исходного состояния (фуллерита  $C_{60}$ ) к состояниям, отвечающим абсолютным минимумам энергии системы (графиту или алмазу). Поскольку фуллерит  $C_{60}$  – менее плотная ( $\rho = 1,68 \text{ г/см}^3$ ) модификация углерода по сравнению с графитом ( $\rho = 2,26 \text{ г/см}^3$ ) и алмазом ( $\rho = 3,52 \text{ г/см}^3$ ), то, очевидно, что важным фактором, инициирующим переход системы к ее равновесным состояниям, в этом случае становится давление. Исследования поведения фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, подробный обзор которых можно найти в работе [Sundqvist B. Adv. Phys. **48**, 1, 1999.], показали, что превращения фуллерита  $C_{60}$  в этих условиях действительно сопровождаются образованием целого ряда новых углеродных состояний.

Каково строение фуллеренов? Молекула фуллерена  $C_{60}$  состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода, и обладает высокой симметрией. Все атомы углерода в молекуле эквивалентны. Как следствие, спектр, полученный методом ядерно-магнитного резонанса, фуллерена  $C_{60}$  состоит только из одной узкой линии. Радиус



фуллерена  $C_{60}$  равен 0,3512 нм, длина короткой связи, разделяющей шестиугольники, равна 0,1391 нм, а длина длинной связи, общей для шести- и пятиугольников – 0,1455 нм. Каждый атом углерода в молекуле фуллерена  $C_{60}$  связан с тремя другими атомами углерода одной короткой и двумя длинными связями. Сферическая форма молекулы приводит к тому, что угол между осью

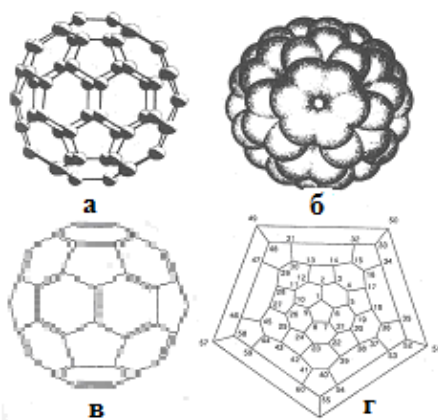


Рис. 7.3. Схематическое изображение фуллерена  $C_{60}$ : а – в виде модели, в которой шары атомов углерода соединены стержнями, б – в виде электронного облака, в – с указанием двойных связей, г – диаграмма Шлегеля с пронумерованными атомами углерода

симметрии  $p$ -орбитали и направлением  $\sigma$ -связи отличается от  $90^\circ$ , что характерно для атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией. Эта особенность гибридизации атомных орбиталей углерода в молекуле называется пирамидализацией. Степень пирамидализации различна для молекул фуллерена разного состава. Пирамидализация обуславливает большое сродство к электрону фуллеренов.

Для удобства восприятия пространственное строение сферических молекул принято отображать с помощью так называемой диаграммы Шлегеля. Она представляет собой наглядное изображение – графы, которые отвечают геометрическим фигурам, расположенным на сферической (как в случае фуллеренов) или цилиндрической (в случае нанотрубок) поверхности. На рис. 7.3 показана диаграмма Шлегеля для фуллерена  $C_{60}$  совместно

с другими его схематическими изображениями.

Квантовомеханические расчеты показали, что валентные электроны в нем должны быть распределены более или менее равномерно на сферической оболочке толщиной примерно 0,4232 нм. При этом в центре фуллерена должна оставаться практически свободная от электронов полость радиусом около 0,1058 нм, так что молекула  $C_{60}$  представляет собой как бы сферическую полую клетку, куда могут помещаться атомы других элементов. Вначале теоретически, а затем экспериментально было показано, что во внутреннюю полость фуллерена  $C_{60}$  проникают различные атомы и образуют эндоэдральный комплекс.

Для фуллерита  $C_{60}$ , имеющего при комнатной температуре так называемую гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, расстояние между центрами ближайших шаров  $C_{60}$  составляет  $\sim 1,0$  нм. При понижении температуры ГЦК решетка переходит в простую кубическую (ПК). Фазовый переход ГЦК  $\rightarrow$  ПК в чистом фуллерите происходит при 255 °К. При этом фазовом переходе меняется не только тип решетки, но и затормаживается вращение молекул фуллерена вокруг своего центра тяжести.

Молекулы фуллерена в кристалле связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Очевидно, что решетка, состоящая из больших шаров, имеет достаточно большие полости, которые могут заполняться молекулами растворителя, если молекулы последнего имеют размер, который позволяет им вписываться в имеющиеся полости. Кристаллы такого типа называют клатратными кристаллами. Как правило, клатраты имеют состав  $C_{60}(\text{Solv})_x$ , где  $x \leq 1$ . Если

растворитель образует с фуллереном соединение донорно-акцепторного типа, то при медленном испарении растворов с такими соединениями могут образовываться кристаллосольваты (сольваты – от лат *solvere* – растворитель – соединение растворенного вещества с растворителем). Кристаллическая решетка таких кристаллов может быть самой разнообразной, но ее симметрия обычно ниже таковой у чистого фуллерита. Для многих клатратных и сольватных кристаллов также были обнаружены фазовые переходы, обусловленные ориентационным упорядочением молекул в фуллерите. Отметим, что температура фазовых переходов у таких кристаллов ниже 255 °К.

Фуллерены могут образовывать соединения с атомами, молекулами, ионами, радикалами и прочими видами частиц. При этом частицы могут присоединяться как снаружи молекулы фуллерена (экзосоединения), так и изнутри молекулы (эндосоединения). Экзосоединения фуллерена со щелочными и щелочно-земельными металлами принято называть фуллеридами. Обнаружение сверхпроводящих свойств у образцов состава  $M_3C_{60}$  (табл. 7.1) явилось одним из мощных стимулов для дальнейших работ по физике и химии фуллеренов.

Таблица 7.1.

Значения критической температуры сверхпроводимости фуллеридов и параметры решетки ГЦК структуры.

Материал	$T_c$ , К	$a_0$ , нм
$RbCs_2C_{60}$	33	1,4555
$Rb_2CsC_{60}$	31	1,4431
$Rb_3C_{60}$	29	1,4384
$KRb_2C_{60}$	27	1,4323
$K_2CsC_{60}$	24	1,4292
$K_2RbC_{60}$	23	1,4243
$K_3C_{60}$	19	1,4240
$Na_2CsC_{60}$	12	1,4134
$Li_2CsC_{60}$	12	1,4120
$Na_2RbC_{60}$	2,5	1,4028
$Na_2KC_{60}$	2,5	1,4025
$C_{60}$		1,4161

Остановимся на химических свойствах фуллеренов (см. рис. 7.4 [см., например, Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. – 1993. – 62, №5. – С. 455 – 473.]. Молекулы фуллерена способны легко принимать до шести электронов, образуя ионы разной зарядности. Фуллерены могут присоединять большое число различных реагентов как с сохранением остова  $C_{60}$ , так и с его расширением. Они могут образовывать разнообразные молекулярные комплексы и ион-радикальные соединения. Фуллерены способны «впитывать» значительное количество свободных радикалов, образуя новые стабильные радикалы. Как полинепредельные соединения, фуллерены могут образовывать различные полимеры. Возможности получения фуллереновых производных с разнообразными физическими и химическими свойствами, в том числе

проявляющих биохимическую активность. Путем замещения одного или нескольких атомов углерода в фуллере атомами других элементов, т. е. легированием фуллеренов, можно получать новые соединения, например  $C_{59}N$ ,  $C_{59}V$  и т. д.

Молекулы фуллеренов, содержащие внутри себя один или несколько атомов или молекул, получили название эндоэдральных соединений (или

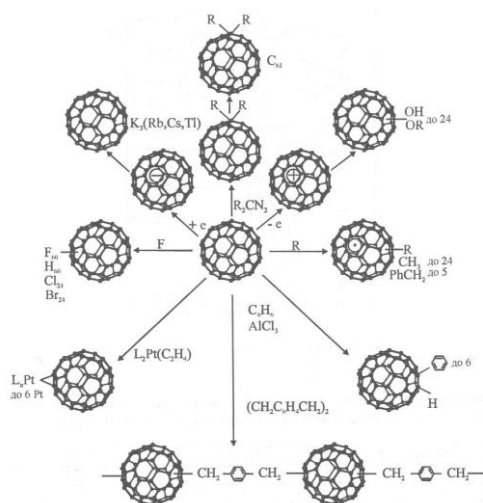


Рис.7.4. Примеры химических связей с участием фуллеренов

эндоэдралов) [см., например, Бубнов В.П., Колтовер В.К., Лаухина Е.Е., Эстрин Я.П., Ягубский Э.Б. Синтез и идентификация эндометаллофуллеренов  $La@C_{82}$  // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – С. 254–259.]. Для обозначения таких молекул используется формула  $M_m@C_n$ , где  $M$  – инкапсулированный (помещенный вовнутрь) атом или молекула, а нижние индексы  $m$  и  $n$  указывают на число таких атомов и атомов углерода в молекуле фуллерена, соответственно. Их называют «fullerene-incar-атом/молекула» и записывают в виде  $iMC_n$ , например для  $La@C_{82}$  – «fulltrene-incar-lantium»  $iLaC_{82}$  (рис. 7.5).

Эндоэдральная молекула может быть получена как в процессе образования фуллеренов в присутствии внедряемых атомов или молекул в

зоне синтеза, так и путем внедрения атомов или молекул внутрь углеродного каркаса уже готовых молекул фуллерена.

Наибольший выход эндометаллофуллеренов получен при электродуговом испарении графитовых стержней, содержащих небольшое количество металла.

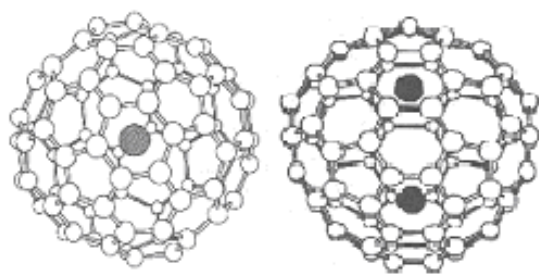


Рис.7.5. Эндометаллофуллерены  $M@C_{82}$  и  $M_2@C_{82}$

Для этих целей можно использовать также оксиды, соли или карбиды металла. Из образующейся сажи сублимированием или экстрагированием различными растворителями получают смесь фуллеренов и эндометаллофуллеренов. Из полученной смеси эндометаллофуллерены выделяют хроматографически, экстрагируем или сублимацией. Обычно выход эндофуллеренов не превышает ~ 3 –

6% от массы сажи.

Известны работы, в которых исследовались возможности получения эндоэдральных фуллеренов путем длительного высокотемпературного нагрева полых фуллеренов в газе внедряемых атомов или молекул. Процесс проводят при высоком давлении. Этим методом получены эндоэдральные молекулы, содержащие атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и простых молекул, частиц (CO, CN,  $N_2$ ) (см. обзор [Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // УФН. – 2000. – 170, №2. – С. 113–142]).

Метод синтеза эндоэдральных фуллеренов путем ионной имплантации основан на бомбардировке полых фуллеренов ионами того элемента, который

должен быть заключен в углеродный каркас молекулы фуллерена. Данный метод незаменим при получении эндоэдральных соединений, молекулы которых содержат внутри себя атомы элементов повышенной химической активности. Соединение  $N@C_{60}$ , в котором чрезвычайно высокая активность атомарного азота оказалась практически полностью подавленной, несмотря на наличие неспаренных валентных электронов, синтезировано бомбардировкой пленки фуллерена  $C_{60}$ , напыленной на подложку, ионами азота.

Известны методы синтеза эндоэдральных фуллеренов, основанные на использовании реакций ядерного превращения. Так, эндоэдры  $Be@C_{60}$  были получены путем внедрения в полость молекулы  $C_{60}$  высокоэнергетичных ядер  $^7Be$ , образующихся при ядерной реакции.

Существуют различные изомеры эндоэдральных соединений фуллеренов, обладающие одинаковой массой, но различной пространственной структурой.

В результате проведенных исследований были синтезированы и выделены следующие эндометаллофуллерены:  $Sc@C_{82}$ ,  $Sc_2@C_{74}$ ,  $Sc_2@C_{76}$ ,  $Sc_2@C_{82}$ ,  $Sc_2@C_{84}$ ,  $Sc_2@C_{86}$ ,  $Sc_3@C_{82}$ ,  $Y@C_{82}$ ,  $La_2@C_{80}$ ,  $La@C_{82}$ ,  $Ce@C_{82}$ ,  $Ce_2@C_{80}$ ,  $Pr@C_{82}$ ,  $Pr_2@C_{80}$ ,  $Nd@C_{82}$ ,  $Sm@C_{74}$ ,  $Sm@C_{82}$ ,  $Sm@C_{84}$ ,  $Eu@C_{74}$ ,  $Gd@C_{82}$ ,  $Dy@C_{82}$ ,  $Ho_2@C_{82}$ ,  $Er@C_{82}$ ,  $Er_2@C_{82}$ ,  $Tm@C_{82}$ ,  $Yb@C_{82}$ ,  $Ca@C_{82}$ ,  $Ca@C_{72}$ ,  $Ca@C_{74}$ ,  $Ca@C_{80}$ ,  $Ca@C_{84}$ ,  $Sr@C_{80}$ ,  $Sr@C_{82}$ ,  $Sr@C_{84}$ ,  $Ba@C_{84}$ ,  $Ba@C_{80}$ . (Лантаноиды –  $Ce$  (церий) – №58,  $Pr$  (празедиум) №59,  $Nd$  (неодим) – №60,  $Pm$  (прометий) – №61 и т. д. вплоть до №71 –  $Lu$  (лютеций)).

Особенность электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов обусловлена передачей валентных электронов металла фуллереновой оболочке, поэтому внутри фуллеренового аниона находится положительный ион. Свойства эндометаллофуллеренов зависят от валентности внедренного иона. Так, эндоэдральные фуллерены, содержащие двухзарядный ион металлов второй группы, диамагнитны (намагниченность направлена навстречу внешнему магнитному полю). Напротив, эндоэдральные фуллерены, содержащие металл третьей группы, обладают парамагнитными свойствами (намагниченность совпадает по направлению с внешним магнитным полем), поскольку инкапсулированный трехзарядный ион металла передает фуллерену три электрона.

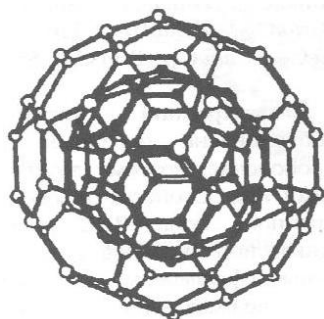


Рис. 7.6. Модель структуры  $C_{60}@C_{240}@C_{560}$

В эндометаллофуллеренах газокинетический размер инкапсулированного атома (иона) значительно меньше внутреннего размера фуллереновой оболочки, поэтому ион металла смещен относительно геометрического центра молекулы. Это определяет наличие у таких молекул постоянного дипольного момента (для молекулы  $Y@C_{82}$  – 2,5D, для  $La@C_{82}$  – 3 – 4 D). Из-за возможности ориентации таких молекул в кристалле и возникновения постоянной поляризуемости такие кристаллы должны обладать сегнетоэлектрическими свойствами и могут найти интересные применения в электронных устройствах.

Перестройка электронной структуры эндоэдральных металлофуллеренов, обусловленная переходом валентных электронов от металла к фуллерену, сказывается на электронных характеристиках, в частности на потенциале ионизации и сродстве к электрону.

Еще одна интересная особенность эндоэдральных соединений – атом, заключенный в фуллереновую оболочку, практически теряет свои индивидуальные химические свойства.

Высокосимметричные фуллерены  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{960}$  могут содержать внутри себя более мелкие фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и т. д.) по типу «матрешки» (*Russian egg*) или луковицы (*onions*). На рис. 7.6 показан пример такого соединения.

Современному состоянию методов получения, исследованию свойств углеродных наноструктур посвящено очень много работ. Рост фуллеренов из кластера углерода можно представить как последовательное присоединение к нему небольших фрагментов углеродного пара (рис. 7.7). В работах, посвященных теоретическому рассмотрению механизма роста фуллеренов, предполагается, что процесс идет через присоединение частиц из двух или трех атомов углерода. Формирование фуллеренов происходит путем «слипания» возбужденных

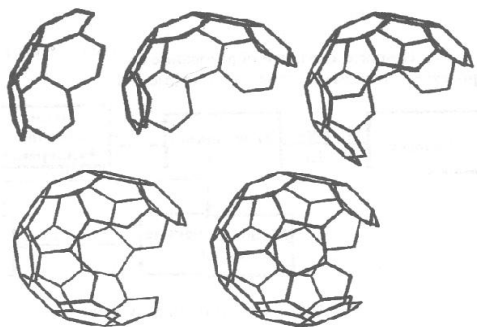


Рис. 7.7. Рост фуллерена  $C_{60}$  из фрагментов углеродного пара

кластеров с последующим развалом на два осколка разной массы.

При всех известных способах синтеза фуллеренов образуется сажа, содержащая наряду с фуллеренами аморфный и графитизированный углерод. Поэтому одной из важнейших является проблема выделения фуллеренов и разделения их на индивидуальные фракции. Имеющиеся в литературе описания методик извлечения фуллеренов из продуктов испарения графита не позволяют выбрать оптимальные режимы. Нередко в публикациях отсутствуют данные для их точного воспроизведения, излагаются методики, приводящие к малому выходу конечных продуктов и безвозвратным потерям, некоторые методики трудоемки и малоэффективны.

Тем не менее очевидно, что наиболее приемлемым способом выделения фуллеренов является экстракция их каким-либо растворителем или, что менее производительно, сублимация в вакууме при температуре 450 – 600 °С. В качестве растворителя обычно используют толуол, бензол, ксилол, реже – сероуглерод.

Смеси фуллеренов принято разделять хроматографическим методом, изменяя состав наполнителя, способ введения смеси. В качестве наполнителей часто применяют оксид алюминия, графитовые или угольные порошки.

## 7.2. Углеродные нанотрубки и нановолокна

Кроме фуллеренов, имеющих сферическую симметрию, были получены углеродные структуры в виде волокон и трубок. Так называемые углеродные нанотрубки (НТ), впервые были обнаружены в продуктах электродугового испарения графита в 1991 г. Однослойные нанотрубки (ОНТ) имеют в качестве основного элемента свернутый в цилиндр графеновый лист [см., например, Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // УФН. – 1997. – 167, №9. – С. 945–972.]. Графеновый лист – это лист графита монокатомной толщины. ОНТ различаются не только по диаметру, но и по расположению шестиугольников. Для описания



геометрической структуры ОНТ обычно пользуются двумя индексами –  $m$  и  $n$ , которые определяются лентой, «вырезаемой» из графенового листа перед сворачиванием,  $m$  и  $n$  являются

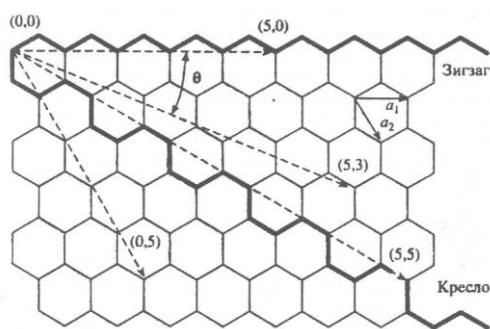


Рис. 7.8. Схематическое изображение строения углеродных нанотрубок

коэффициентами разложения по базисным векторам  $a_1$  и  $a_2$  (рис. 7.8) отрезка, соединяющего два атома, находящихся на противоположных сторонах ленты. При сворачивании эти два атома «сливаются». Если при сворачивании графеновой ленты каждая пара сторон шестиугольников расположена к оси трубки под углом, отличным от 0 и 90°, такие ОНТ называются хиральными. (Хиральность – свойство молекул не совмещаться со своим

отображением в идеальном плоском зеркале. Одно из основных понятий стереохимии (наряду с конфигурацией и конформацией)).

Если две стороны каждого шестиугольника перпендикулярны оси трубки, то такие трубки называются ахиральными типа «кресла». У ахиральных трубок типа «зигзаг» две стороны каждого шестиугольника параллельны оси трубки, значение  $m$  или  $n$  равно нулю, а для трубок типа «кресла»  $m = n$ . В случае  $m \neq n$  – трубки хиральные.

Электронные и колебательные свойства существенно образом зависят от типа трубок. Так, например, если разность  $|m-n|$  кратна 3, такие трубки обладают металлическими свойствами. Металлами являются также все ахиральные трубки типа «кресла». При образовании ОНТ на торцах трубок возникают «шапочки» конической или полусферической формы, которые в отличие от боковых поверхностей содержат не только шестиугольники из атомов С, но и пятиугольники. Полусферы – это половинки молекул фуллеренов (рис. 7.8). «Шапочки» наиболее известных ОНТ представляют собой половинки фуллеренов  $C_{240}$ .

С точки зрения атомной структуры ОНТ представляют собой замкнутые сетки, построенные из квази- $sp^2$ -гибридизованных углеродных атомов. Сетка

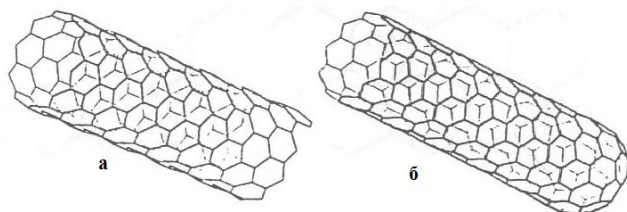


Рис. 7.9. Схема однослойной нанотрубки: а – открытой, б – закрытой с одной стороны

состоит из гексагональных ячеек (на боковой поверхности цилиндра и его «торцевых полусферах») и пентагональных ячеек, расположенных только на торцевых полусферах (рис. 7.9). Диаметры и длины ОНТ изменяются, соответственно, в пределах 0,8 – 5 нм (в основном ~ 1 – 2

нм) и 1 – 500 мкм (чаще всего ~ 5 – 50 мкм). Углеродные ОНТ характеризуются узким интервалом изменения диаметров, что контрастирует с активированными углями, в которых размеры макро-, мезо- и микропор отличаются в сотни раз. Для ОНТ характерно образование достаточно прочных молекулярных агрегатов – их называют пучками, пряжками, веревками или жгутами, в которых оси отдельных ОНТ располагаются параллельно друг другу. Наименьшее расстояние

между углеродными стенками соседних ОНТ в пучках составляет 0,32 нм. Это значение близко к величине расстояния между отдельными слоями в графите и может быть изменено путем введения неорганических или органических интеркалантов, поверхностно-активных веществ или химической модификации цилиндрической поверхности НТ.

Углеродные ОНТ получают при конденсации смешанного углеродно-металлического пара, полученного испарением соответствующей композиции, или путем каталитического пиролиза (от древне-греч. *πῦρ* – огонь, жар и *λύσις* – разложение, распад – термическое разложение органических и многих неорганических соединений) углеводородов.

Идеальные (бездефектные) электродуговые многостенные НТ составлены из вложенных друг в друга коаксиальных ОНТ. Идеальные многослойные нанотрубки (МНТ) образуются в углеродной дуге (в углеродном дуговом разряде) без добавок металлического катализатора в испаряемый графит. Расстояния между слоями в МНТ близки к межслоевому расстоянию в графите. Внешний диаметр электродуговых МНТ составляет  $5 \div 40$  нм (наиболее типично



Рис. 7.10. Схематическое изображение графитовых нановолокон

– 15 нм), внутренний – 1 – 4 нм (в основном  $\sim 2$  нм), а длина – 0,5 – 7 мкм (чаще – около 2 мкм). Однако МНТ как правило содержат большое число дефектов, поэтому многими принималось, что их сечение – это не правильные концентрические окружности, а «рулон бумаги» или

даже «папье-маше». Действительно, в зависимости от условий синтеза могут образовываться НТ разной формы или одновременно несколько форм. Однако известны условия, при которых образуются МНТ, поперечное сечение которых представляет собой набор вложенных друг в друга концентрических окружностей.

Графитовые нановолокна (ГНВ) могут состоять из плоско-параллельных графеновых пластинок, перпендикулярных оси волокна (*platelet-type GNF*) (рис. 7.10 б), из длинной стопки графеновых конусов (*herring-bone GNF*) (рис. 7.10 а) или усеченных конусов (*conical layer nanotubes, CLNT*) (рис. 7.10 в).

Несмотря на короткий промежуток времени, прошедшего с момента открытия углеродных нанотрубок, уже определился ряд перспективных областей их применения. Одни направления использования нанотрубок совпадают с таковыми для фуллеренов. Это – химические источники тока, аккумуляторы водорода, оптические фильтры. Другие основаны на близости свойств НТ и углеродных волокон. Это – высокопрочные композиты, литиевые батарейки. Существуют также области применения, которые обусловлены уникальными свойствами самих нанотрубок. Это – полупроводниковые приборы, полевые эмиттеры, зонды туннельных микроскопов, «квантовые проволоки».

## 8. Химическое равновесие в смеси идеальных газов.

### Закон действующих масс. Константа химического равновесия

Равновесие химических систем изучается химической термодинамикой, задача которой заключается в поиске возможностей и направлений химических процессов. Химическая термодинамика призвана ответить на вопрос, когда и при каких условиях возможен данный химический процесс, нужна ли для его протекания дополнительная энергия или, наоборот, она будет выделяться в процессе химического взаимодействия.

Химическая термодинамика стала развиваться ускоренными темпами тогда, когда с ее помощью были решены несколько важных с точки зрения производства задач: синтез аммиака, метанола, оптимизация основных металлургических процессов и т. д. На основе термодинамических расчетов был решен ряд задач, относящихся к химии высоких энергий, в частности задача получения ацетилена с помощью плазмотронов. Сейчас, благодаря наличию большого объема экспериментальных данных и результатов расчетов различных химических систем методами термодинамики стало возможным (можно предсказать) на основе имеющейся информации определять положение равновесия, тепловой эффект реакции, другие термодинамические параметры для различных реакций. Эти расчеты позволяют проводить сравнительную оценку различных процессов, а на ее основе оптимизировать условия их проведения [17].

Химическое равновесие – один из разделов химической термодинамики (основные законы термодинамики, учение о фазовых переходах и равновесие между фазами, термохимия).

Как известно, химические реакции в той или иной степени обратимы, другими словами, они не идут до полного превращения исходных веществ (реагентов) в продукты химического взаимодействия. Поэтому уравнение химической реакции или стехиометрическое уравнение может быть записано так:



или в общем виде

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i \rightleftharpoons 0, \quad (8.1)$$

где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты,  $A_i$  – символы атома или молекулы реагента или продукта химической реакции, знак « $\rightleftharpoons$ » указывает на обратимость химической реакции.

Такая запись уравнения реакции означает, что в реакционной смеси всегда происходят как прямая, так и обратная реакции. По мере уменьшения количества реагентов скорость прямой реакции падает. В процессе накопления продуктов реакции возрастает скорость реакции обратной. При достижении равенства скоростей прямой и обратной реакций устанавливается динамическое равновесие. В условиях динамического равновесия суммарная скорость процесса химического взаимодействия равна нулю. В этом случае говорят о химическом равновесии. При этом химическая система (система – это совокупность тел, отделенных действительной или воображаемой границей от окружающей среды)



полностью характеризуется значениями термодинамических параметров, например, температурой  $T$  и давлением  $P$ , и описывается максвелловским распределением частиц по скоростям. С точки зрения термодинамики под состоянием термодинамического равновесия понимается такое состояние, при котором все параметры системы постоянны во времени и отсутствуют стационарные потоки массы, импульса и энергии, вызываемые внешними условиями. Изолированная система (не происходит обмен с окружающей средой ни веществом, ни энергией), которая находится в определенных внешних условиях, приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может. Процесс перехода системы в состояние равновесия называется релаксацией, а все промежуточные состояния, отличающиеся от равновесного, называются состояниями неравновесными. Закрытая (обменивается с окружающей средой энергией, но не веществом) и открытая (обменивается с окружающей средой энергией и веществом) системы не могут находиться в состоянии равновесия.

Часто приходится пользоваться понятием «квазиравновесная система». В этом случае речь идет об условиях, в которых обмен энергией и веществом с окружающей средой происходит достаточно медленно по сравнению с процессами, протекающими в системе (например, характерным временем химической реакции). Квазиравновесные состояния с достаточно большой степенью приближения соответствуют равновесным.

В состоянии равновесия параметры системы полностью определяются внешними условиями. В случае неравновесных состояний внешние параметры и энергия системы не определяют однозначно состояние системы. В связи с этим необходима более полная информация для описания неравновесных химических процессов. Причиной неравновесности систем плазмохимических, кроме общеизвестных термодинамических, могут быть различные плазменные неустойчивости или разрыв температур, возникающий, например, в тлеющем разряде между энергиями электронов и тяжелых частиц.

Характерной особенностью плазмохимических процессов (ПХ процессов) является высокая скорость реакций. Равновесие при этом устанавливается за времена порядка  $10^{-4} \div 10^{-3}$  сек. Пользуясь методами расчета равновесного состава систем из химической термодинамики для описания ПХ систем, можно получить данные о выходе продуктов реакции, достаточно хорошо совпадающие с результатами эксперимента.

Реагирующая система в ПХ процессах при высоких температурах в общем случае представляет собой многокомпонентную смесь индивидуальных веществ, находящихся в газообразном и (или) конденсированном (жидком или твердом) состояниях. В дальнейшем смесь, состоящую только из веществ в одном фазовом состоянии, будем называть гомогенной, а смесь, скажем, газов и конденсированных веществ – гетерогенной. Газовые составляющие смеси могут быть частично или полностью диссоциированы и, возможно, ионизированы. Соответственно, химические реакции в газообразных средах будем называть гомогенными, а в средах, содержащих газовые и конденсированные компоненты – гетерогенными.

Известно, что условием химического равновесия является общее условие термодинамического равновесия. При постоянных давлении и температуре, т. е.  $P, T = \text{const}$ , условие термодинамического равновесия имеет следующий вид:

$$dG = 0, \quad (8.2)$$

где  $G$  – изобарно-изотермический (изобарический) потенциал или энергия Гиббса.

Из курса термодинамики мы знаем, что дифференциал энергии Гиббса может быть определен через другие термодинамические потенциалы:

$$dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (8.3)$$

Здесь  $H$  – энтальпия (теплосодержание) системы,  $S$  – энтропия,  $V$  – объем,  $\mu$  – химический потенциал. Наличие слагаемого  $\mu_i dN_i$  указывает на то, что это уравнение записано для системы, содержащей большое число частиц и кроме работы расширения необходимо учитывать работу химической реакции  $\partial A = -\mu dN$ . Здесь  $\mu$  выступает в качестве обобщенной силы, а  $dN$  – обобщенной координаты.

Условие термодинамического равновесия для систем, в которых  $V, T = \text{const}$ , имеет иной вид:

$$dF = 0, \quad (8.4)$$

где  $F$  – изохорно-изотермический (изохорический) потенциал или свободная энергия Гельмгольца. Ее дифференциал может быть представлен в виде

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (8.5)$$

где  $U$  – внутренняя энергия.

Как известно, химический потенциал  $\mu$  (это понятие впервые ввел Джозайн Уиллард Гиббс (1839 – 1903)) может быть вычислен с использованием одного из следующих соотношений, которые могут быть получены, в частности, из (8.3) и (8.5):

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (8.6)$$

Химический потенциал представляет собой параметр, характеризующий интенсивность химической энергии, а его величина определяет направление химической реакции.

Рассмотрим реакцию  $\sum_i \nu_i A_i \Leftrightarrow 0$  в гомогенной газовой среде при давлении  $P$  в закрытом сосуде, который помещен в термостат при температуре  $T$ . Другими словами, газ находится в условиях, когда  $P, T = \text{const}$ . В этом случае стремится к минимуму энергия Гиббса, т. е.  $dG(P, T) = 0$ . Из выражения для дифференциала энергии Гиббса следует, что при  $P, T = \text{const}$

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (8.7)$$

Это выражение известно как условие химического равновесия. Суммирование проводится по всем компонентам химической реакции.

Условие химического равновесия (8.7) можно записать в ином виде. Изменение количеств реагентов и продуктов реакции не является независимым,

оно происходит в соответствии с уравнением реакции. Количества продуктов реакции (будем их отмечать штрихом)  $A_1' \propto \nu_1'$ ,  $A_2' \propto \nu_2'$  и т. д. Если учитывать образование и исчезновение веществ знаками «+» и «-», можно записать следующее соотношение:

$$\frac{dN_1}{-\nu_1} = \frac{dN_2}{-\nu_2} = \dots = \frac{dN_1'}{\nu_1'} = \frac{dN_2'}{\nu_2'} = \dots = d\chi. \quad (8.8)$$

Величина  $\chi$  – химическая переменная, она указывает на количество вещества, вступившего в реакцию в эквивалентных единицах. Так, например, в реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  один моль азота реагирует с тремя молями водорода, в результате образуются два моля аммиака. Изменение химической переменной на единицу означает расходование на реакцию одного моля азота и трех молей водорода и образование двух молей аммиака. Для каждого из этих веществ эквивалентная единица своя: для азота – 1 моль, для водорода – 3 моля, для аммиака – 2 моля.

Для количеств веществ, вступивших в реакцию, исходя из (8.8) имеем:

$$\begin{aligned} dN_1 &= -\nu_1 d\chi; & dN_2 &= -\nu_2 d\chi \text{ и т. д.}, \\ dN_1' &= \nu_1' d\chi; & dN_2' &= \nu_2' d\chi \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

или в общем виде

$$dN_i = \nu_i d\chi. \quad (8.9)$$

Тогда изменение энергии Гиббса может быть представлено следующим образом:

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\chi = 0. \quad (8.10)$$

Так как в общем случае  $d\chi \neq 0$ , условие химического равновесия теперь может быть записано в виде

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (8.11)$$

Как и (8.7), сумма эта алгебраическая, стехиометрические коэффициенты  $\nu_i$  входят в уравнение со знаком «минус» для реагентов и со знаком «плюс» – для продуктов реакции

Химический потенциал для идеального газа можно выразить через парциальные давления  $p_i$  компонентов смеси, концентрации  $c_i$  или мольные доли  $x_i$ . Воспользовавшись соотношениями (8.3) и (8.6) получим, что  $d\mu = -SdT + VdP$ . После интегрирования имеем:

$$\mu_i = \mu_{0i}(T) + RT \ln p_i, \quad (8.12)$$

где  $\mu_{0i}(T)$  – стандартный химический потенциал идеального газа, определяемый для  $P = 1$  атм и  $T = 0$ . Поскольку  $p_i = RTc_i$  и  $p_i = Px_i$ , то после подстановки в (8.12) имеем:

$$\mu_i = \mu_{0i}^I(T) + RT \ln c_i, \quad (8.13)$$

$$\mu_i = \mu_{0i}^{II}(T) + RT \ln x_i \quad (8.14)$$

Подставим (8.12) в условие химического равновесия (8.11). Получим

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 = \sum_i \nu_i [\mu_{0i}(T) + RT \ln p_i],$$

или

$$\sum_i \nu_i \ln p_i = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T).$$

Это выражение можно переписать иначе:

$$\ln \prod_i p_i^{\nu_i} = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T).$$

Видно, что величина в правой части уравнения не зависит от давления, а зависит только от температуры. Обозначим ее как  $\ln K_p$ . Тогда

$$\ln \prod_i p_i^{\nu_i} = \ln K_p \quad \text{или}$$

$$K_p(T) = \prod_i p_i^{\nu_i}. \quad (8.15)$$

Формула (8.15) в химической термодинамике известна как закон действующих масс, а  $K_p(T)$  – константа равновесия. Индекс  $p$  при  $K$  указывает на то, что в данном случае константа равновесия выражена через давление. Для реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  закон действующих масс принимает следующий вид:

$$K_p = \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d}. \quad (8.16)$$

Это выражение в связи с независимостью константы равновесия от давления показывает, что изменения парциальных давлений всех участников химического процесса происходит так, что  $K_p \neq f(P) = \text{const}$ .

Используя формулы (8.13) и (8.14) получим

$$K_c(T) = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad \text{и} \quad (8.17)$$

$$K_x(T) = \prod_i x_i^{\nu_i}. \quad (8.18)$$

Как видно из (8.16), константа равновесия величина, имеющая размерность. В общем случае размерность эта равна

$$[K_p] = \left[ P^{\nu_1 + \nu_2 + \dots - \nu_1 - \nu_2 - \dots} \right].$$

Для реакций различной молекулярности размерность константы равновесия будет разной. Зависит размерность и от формы записи уравнения реакции – для обратимых реакций можно поменять местами левую и правую части, можно в одинаковое число раз изменять стехиометрические коэффициенты. Общепринято в выражении для константы равновесия в числителе записывать произведение давлений продуктов реакции, а в знаменателе – исходных веществ, реагентов.

Рассмотренные закономерности равновесия в газовых смесях были получены для идеальных газов, и поэтому все эти уравнения в реальных газах могут использоваться только в качестве грубой оценки. По мере уменьшения температуры и повышения давления, параллельно с возрастанием отклонений реальных систем от законов идеальных газов, увеличиваются и расхождения с

рассмотренными закономерностями. В частности, величина  $K_p(T)$  в уравнении закона действующих масс при  $T = \text{const}$  уже не постоянна, а зависит от полного давления. В плазмохимических технологиях часто используется высокое давление, поэтому расхождения с законом действующих масс в рассмотренной ранее форме во избежание ошибок следует учитывать. Рассмотренные термодинамические соотношения просты лишь для идеальных газов и теряют свою определенность для реальных систем, реальных газов. В связи с этим важно построить термодинамику реальных систем, для чего необходимо вывести уравнение состояния реальных систем. Тогда можно было бы, используя аппарат термодинамики, описать свойства систем реальных. Однако до сих пор еще не удалось получить точного уравнения состояния реального газа. Чтобы вывести уравнение состояния, необходимо с достаточной точностью рассчитать силы межмолекулярного взаимодействия, которые пока еще не поддаются строгому учету. Поэтому найден иной путь построения термодинамики реальных систем. Этот второй путь предложил Льюис. Он показал, что равновесие в реальных системах по аналогии с механическими системами можно характеризовать двумя различными методами: первое – условием минимума потенциальной энергии и второе – условием равенства нулю равнодействующей всех действующих в системе сил. Второе условие вынуждает глубже изучать процессы в исследуемой системе. В термодинамике обычно используется первое условие. Так, термодинамическое равновесие в изолированной системе характеризуется условием  $S = \text{max}$ . Однако возможен и другой критерий термического равновесия – равновесие наступает, если температура во всех частях системы (во всех фазах) одинакова. При этом можно считать, что тепло способно рассеиваться, и мерой его рассеиваемости является температура тела. Аналогично, любое вещество способно рассеиваться, то есть переходить из одной фазы в другую. Условие равновесия тогда будет сводиться к тому, чтобы рассеиваемость вещества во всех фазах была одинаковой. Направление же процесса таково, что вещество переходит из фазы, в которой оно имеет большую рассеиваемость, в фазу с меньшей рассеиваемостью. Чтобы использовать подобное условие равновесия, необходимо найти меру рассеиваемости вещества (подобно температуре, которая является мерой рассеиваемости тепла). Мерой рассеиваемости вещества может служить его изобарный потенциал  $G$ . При равновесии изобарный потенциал вещества во всех фазах одинаков. Вещество всегда переходит из фазы с большим изобарным потенциалом в фазу с меньшим значением  $G$ . Мерой рассеиваемости может быть не только потенциал  $G$ , но и любая функция от него. Принимать  $G$  как меру рассеиваемости оказывается неудобно (например, для идеального газа при  $p \rightarrow 0$ ,  $G \rightarrow -\infty$ ). Поэтому Льюис предложил для этого использовать функцию  $f$ , названную им летучестью, или фугитивностью, определяемую соотношением

$$f = \Gamma e^{\frac{G}{RT}}, \quad (8.19)$$

где  $\Gamma = \Gamma(T)$ . Из уравнения (8.19) следует, что

$$\ln f = \ln \Gamma + \frac{G}{RT}, \quad (8.20)$$

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \text{ или} \quad (8.21)$$

$$dG = RT d \ln f. \quad (8.22)$$

Последние два уравнения показывают, что можно определить лишь отношение летучестей вещества в двух состояниях  $f_2 / f_1$ , но не их абсолютное значение. Для определения абсолютного значения летучести необходимо нормировать эту функцию, придав ей определенное значение в каком-либо «стандартном» состоянии. За стандартное состояние можно принять состояние идеального газа. Оно является универсальным, так как любое тело можно изотермически перевести в это состояние, например, безгранично увеличивая объем, то есть, безгранично уменьшая давление.

Для идеального газа

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (8.23)$$

Сравнивая уравнения (8.21) для реального и (8.23) для идеального газов, видим, что

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{p_2}{p_1} \text{ или } f = Kp, \quad (8.24)$$

где  $K = \text{const}$ .

Льюис предложил принять  $K = 1$ , то есть считать летучесть идеального газа равной его давлению. Этим определяется не только летучесть идеального газа, но и летучесть вещества в любом состоянии. Такое нормирование летучести очень удобно, поскольку все простые зависимости термодинамики идеального газа сохраняют свой вид и для неидеальных систем (если вместо давления в соответствующих уравнениях для идеальных систем подставить летучесть). Иногда удобнее пользоваться другой функцией, также введенной Льюисом и названной им активностью. Она заменяет в формулах для идеальных систем концентрацию. Так, например, для константы равновесия реакции образования аммиака  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  вместо уравнений для констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$  можно записать:

$$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{H}_2}^3 \cdot f_{\text{N}_2}} \text{ и } K_a = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 \cdot a_{\text{N}_2}}, \quad (8.25)$$

где  $f$  и  $a$  – летучести и активности реагирующих веществ, соответственно.

Метод Льюиса применим лишь тогда, когда можно определить летучесть и активность вещества в различных состояниях. Способы их определения были также разработаны Льюисом и его школой. Существуют также методы вычисления летучести и активности [М. В. Товбин. Физическая химия. Киев, «Вища школа», 1975].

Для реальных систем химический потенциал можно определить через летучести и активности. При этом, как следует из изложенного выше, формулы для химического потенциала будут иметь вид, аналогичный (8.12–8.14) с точностью до замены  $p \rightarrow f$  и  $c \rightarrow a$ :

$$\mu_i = \mu_{0i}^{III}(T) + RT \ln f_i \quad \text{и} \quad (8.26)$$

$$\mu_i = \mu_{0i}^{IV}(T) + RT \ln a_i. \quad (8.27)$$

Тогда закон действующих масс для реальных систем принимает следующий вид:

$$K_f = \prod_i f_i^{\nu_i} \quad \text{и} \quad (8.28)$$

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (8.29)$$

Часто возникает необходимость по известному значению константы равновесия  $K_p$  вычислить, скажем, значение  $K_c$ . Соотношение между ними можно легко получить, зная, что  $p_i = RTc_i$ . Заменяя в формуле (8.15)  $p_i$  на  $c_i$ , получим

$$K_p = K_c RT^{\sum \nu_i' - \sum \nu_i}. \quad (8.30)$$

Аналогичным образом получаем следующее соотношение ( $p_i = P \cdot x_i$ ):

$$K_p = K_x P^{\sum \nu_i' - \sum \nu_i}. \quad (8.31)$$

Если реакция протекает без изменения числа молей, т. е. суммы стехиометрических коэффициентов в левой и правой частях уравнения реакции равны, то

$$K_p = K_c = K_x. \quad (8.32)$$

В плазмохимических системах зачастую присутствуют вещества, находящиеся в разных фазовых состояниях (в газообразном и твердом, например). Такая система представляет собой пример системы гетерогенной. В качестве примера такого процесса можно вспомнить методику нанесения покрытий КИБ (конденсация и бомбардировка), где в среде азота присутствует находящийся в плазменном состоянии металлический титан.

Общее условие химического равновесия в гетерогенной системе принимает следующий вид:

$$\sum_i \nu_i \mu_i + \sum_j \nu_j \mu_j = 0, \quad (8.33)$$

где  $i$  – индекс, относящийся к веществам в газообразном состоянии, а  $j$  – к твердым или жидким.

Для идеальных систем химический потенциал для газообразной фазы представим в виде (8.12), а для твердой или жидкой фазы в виде (8.14). Подставив эти выражения в (8.33), получим формулу для константы равновесия в виде

$$K_{p,x} = \prod_i p_i^{\nu_i} \prod_j x_j^{\nu_j}. \quad (8.34)$$

В случае реальных систем выражение (8.34) принимает аналогичный вид

$$K_{f,a} = \prod_i f_i^{\nu_i} \prod_j a_j^{\nu_j}, \quad (8.35)$$

с заменой парциальных давлений  $p_i$  и мольных долей  $x_j$  на летучести  $f_i$  и активности  $a_j$ . Как и прежде  $\nu_i$  и  $\nu_j$  в эти формулы подставляются с «плюсом» для продуктов реакции и с «минусом» для реагентов.

Используя закон действующих масс, можно определить равновесные парциальные давления или концентрации продуктов химического

взаимодействия. Рассмотрим несколько примеров подобных расчетов. Реакция образования йодистого водорода  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  происходит без изменения числа молей ( $\sum \nu_i' = \sum \nu_i$ ). В этом случае константы равновесия, выраженные через разные параметры равны между собой. Пусть в исходном состоянии (до начала реакции) мы имеем  $a$ -молей водорода и  $b$ -молей йода. После установления равновесного состояния количество молей йодистого водорода будет равно  $2x$  (на его образование пошло  $x$ -молей водорода и  $x$ -молей йода. Другими словами, в равновесных условиях в смеси будет присутствовать  $(a - x)$ -молей  $H_2$ ,  $(b - x)$ -молей  $I_2$  и  $2x$ -молей  $HI$ . Закон действующих масс принимает при этом

следующий вид:

$$K = \frac{x_{HI}^2}{x_{H_2} x_{I_2}} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}.$$

Решая это уравнение относительно  $x$ , получим

$$x_{1,2} = \frac{K(a+b) \pm \sqrt{(a+b)^2 K^2 - 4ab(K-4)}}{2(K-4)}. \quad (8.36)$$

Из двух корней выбираем тот, для которого  $x > 0$ , а его значение не превышает начальные количества веществ. Таким решением является то, в котором перед корнем стоит «минус».

Еще один пример, на этот раз реакции, протекающей с изменением числа молей:  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ . До начала реакции имеем  $n_0$ -молей  $N_2O_4$ . Поскольку эта реакция диссоциации, то используя понятие «степень диссоциации»  $\alpha$  (отношение числа продиссоциировавших молекул к общему их числу) будем иметь в равновесных условиях  $n_0(1 - \alpha)$ -молей  $N_2O_4$  и  $2\alpha n_0$ -молей  $NO_2$ . В этом примере  $\sum \nu_i' - \sum \nu_i = 1$ . В силу этого соотношение между различными константами равновесия принимает следующий вид:  $K_p = K_c RT = K_x P^{\sum \nu_i' - \sum \nu_i}$ .

Закон действующих масс, следовательно, можно записать так:  $K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$ , где

$p_{NO_2}$  и  $p_{N_2O_4}$  — парциальные давления  $NO_2$  и  $N_2O_4$ , соответственно.

Парциальные давления можно определить, воспользовавшись их определением:

$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$ , где  $P$  — общее давление. Поскольку полное число молей в условиях

равновесия будет равно  $n_0(1 - \alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$ , то парциальные давления компонентов могут быть вычислены:

$$p_{N_2O_4} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} P = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P,$$

$$p_{NO_2} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} P = \frac{2\alpha}{(1 + \alpha)} P.$$

Из закона действующих масс ( $K_p = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$ ) определяем степень диссоциации  $\alpha$ :



$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}} \text{ и выход реакции –}$$

$$2\alpha n_0 = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}} n_0. \quad (8.37)$$

Приведенные примеры показывают, что если известно значение константы равновесия, то задача по определению выхода продуктов реакции имеет решение. Такая схема решения лежит в основе так называемого константного метода расчета равновесного состава химических (плазмохимических) систем.

### **9. Расчет равновесного состава плазмохимической системы для получения циановодорода HCN и ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> из метана CH<sub>4</sub> в азотной плазме. Методы вычисления константы химического равновесия**

Рассмотрим пример использования константного метода расчета равновесного состава продуктов плазмохимического процесса [18].

В низкотемпературной плазме, в которой рабочим телом является азот N<sub>2</sub>, при добавлении в нее метана CH<sub>4</sub>, можно получить не только циановодород HCN и ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, а и другие ценные продукты химического производства, такие как водород, этилен, этан и пр. Сырьем при этом кроме метана могут служить газовый конденсат, бензин, керосин, отходы других нефтехимических производств и пр. Поэтому подобный расчет представляет практический интерес, поскольку позволяет определить оптимальные условия проведения процесса (с точки зрения выхода продуктов, удельных энергозатрат).

Рассматривается плазмохимическая система, состоящая из атомов, молекул, радикалов, парциальные давления которых превышают значение  $P = 0,75$  мм рт.ст. (100 Па). По оценкам эта система будет состоять из H, C, N, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCN. Можно предположить присутствие и других веществ, например, углерода, содержащего более четырех атомов, бензола, соединений N и C типа C<sub>n</sub>N<sub>m</sub>,  $n > 2$ ,  $m > 2$ , других углеводородов. Однако, их парциальные давления (исключая бензол) на два порядка ниже  $P = 0,75$  мм рт.ст. При  $T = 1000 \div 2000$  °К парциальное давление бензола велико, но время образования его на 2 ÷ 3 порядка превышает время самого плазмохимического процесса. Не присутствуют среди учитываемых веществ и частицы в ионизированном состоянии, поскольку степень ионизации при условиях, в которых предполагается проведение процесса, меньше 1 %.

Учитываемые в расчетах соединения образуются в результате 24 реакций синтеза, схемы которых представлены в следующей таблице:

Таблица 9.1.

1. $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$	9. $2\text{C} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}$	17. $4\text{C} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_2$
2. $2\text{C} \rightleftharpoons \text{C}_2$	10. $2\text{C} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$	18. $\text{C} + \text{N} \rightleftharpoons \text{CN}$
3. $2\text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2$	11. $2\text{C} + 4\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$	19. $2\text{C} + 2\text{N} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{N}_2$
4. $3\text{C} \rightleftharpoons \text{C}_3$	12. $2\text{C} + 6\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	20. $\text{N} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}$
5. $\text{C} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}$	13. $3\text{C} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}$	21. $\text{N} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2$
6. $\text{C} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2$	14. $3\text{C} + 6\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6$	22. $\text{N} + 3\text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_3$
7. $\text{C} + 3\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3$	15. $3\text{C} + 8\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$	23. $2\text{N} + 4\text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4$
8. $\text{C} + 4\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_4$	16. $4\text{C} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}$	24. $\text{H} + \text{C} + \text{N} \rightleftharpoons \text{HCN}$

В условиях, когда становится возможной конденсация углерода, к перечисленным схемам реакций следует добавить уравнение фазового перехода углерода из газообразного состояния в твердое:  $\text{C}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{тв}}$ . Из исследований процесса пиролиза (химическое превращение органических веществ при высоких температурах  $T \sim 400 \div 1200$  °C без доступа воздуха и химических реагентов) углеводородов в водородной плазме в присутствии аргона известно, что время образования  $\text{C}_{\text{тв}} \sim 10^{-2}$  с существенно превышает длительность газофазных реакций. Поскольку к настоящему времени разработаны эффективные способы закалки продуктов синтеза, при проведении расчетов были определены квазиравновесные парциальные давления веществ, с учетом того, что весь углерод находится в газообразном состоянии.

Прежде всего необходимо определить число термодинамических степеней свободы  $f$  для исследуемой системы. Для этого воспользуемся правилом фаз Гиббса:

$$f = n - r + 2, \quad (9.1)$$

где  $n$  – число элементов или число независимых компонентов,

$r$  – число фаз.

У нас  $n = 3$  (H, N, C),  $r = 1$ , следовательно, число степеней свободы  $f = 4$ .

Следовательно, число независимых термодинамических параметров, однозначно описывающих систему, должно равняться четырем. В качестве одного из параметров выберем температуру. Тогда для каждой температурной точки (полагая  $T = \text{const}$ ) необходимо определить еще три параметра. Один из них – это общее давление в системе  $P$ .

Парциальные давления (или мольные доли, т. к.  $p_i = x_i P$ ) всех компонентов системы могут быть связаны так называемыми уравнениями элементарного баланса, которые можно записать в виде

$$\frac{\sum x_c}{\sum x_h} = x \quad \text{и} \quad \frac{\sum x_N}{\sum x_h} = y, \quad (9.2)$$

где в числителе стоят суммы мольных долей элементарного углерода и азота, а в знаменателе, соответственно, водорода. Эти уравнения описывают соотношения элементов в исходных веществах.

Кроме этих уравнений используется уравнение для полного давления в виде закона Дальтона:

$$P = \sum_{i=1}^{i=k} p_i = \sum_{i=1}^{i=k} K_i p_N^m p_C^n p_H^k + p_N + p_C + p_H, \quad (9.3)$$

здесь  $k$  – число образующихся веществ.

Константа равновесия для каждой независимой химической реакции определяется уравнением (8.11) закона действующих масс в виде

$$K_i = \frac{p_i^l}{p_N^m p_C^n p_H^k}, \quad (9.4)$$

где  $K_i$  – константа равновесия реакции синтеза  $i$ -го вещества из элементов, которые образуются по одной из 24 реакций,  $p_N, p_C, p_H$  – парциальные давления элементов,  $m, n, k, l$  – стехиометрические коэффициенты, взятые из соответствующих уравнений реакций,  $l$  полагается равным 1,  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го вещества.

Для расчета равновесных парциальных давлений продуктов плазмохимического процесса необходимо решать систему трех уравнений (9.2) и (9.3) с тремя неизвестными  $p_N, p_C, p_H$  при  $T = \text{const}$ . Предполагается, что константы равновесия для каждой реакции известны. Они либо вычисляются, либо, если это возможно, их значения находятся в литературе. Система уравнений решалась численно методом итераций с упрощенным алгоритмом последовательных приближений. Погрешность расчета не превышала 1 %.

Рассмотрим результаты расчетов. Задача решалась в интервале температур от 1000 до 5000 °K для двух вариантов:

- расчет равновесных составов гомогенной и гетерогенной систем при соотношении между N и  $\text{CH}_4$  равным 0,5 и полном давлении 750 мм рт. ст. с учетом конденсации углерода при  $T < T_s$  ( $T_s$  – температура сублимации),
- расчет квазиравновесного состава гомогенной системы при условии, что в реальном процессе газообразный углерод не успевает конденсироваться.

Результаты расчетов представлены на рисунке 9.1. Сплошными линиями показаны зависимости парциальных давлений компонентов смеси для равновесного состава, для квазиравновесного – штриховыми. Для определения температуры сублимации проводился расчет равновесного состава в более узком интервале температур – от 3000 до 3200 °K.

Температура сублимации  $T_s$  углерода равна 3150 °K.

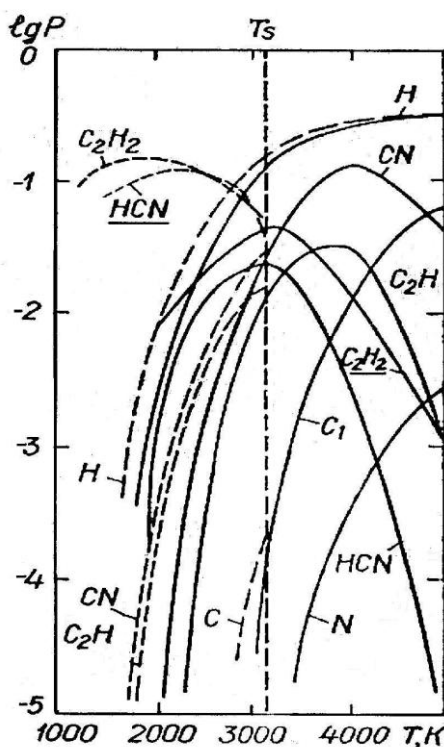


Рис. 9.1. Равновесный и квазиравновесный составы системы H–C–N при H/C = 4, N/C = 1, P = 750 мм рт. ст.

Видно, что среди полученных результатов можно выделить две различные группы кривых – кривые с максимумом для продуктов химического взаимодействия и кривые с насыщением – для атомарных водорода, азота и углерода.

Атомарный водород появляется в системе при температуре до 2000 °К в результате диссоциации водородосодержащих молекул. При  $T = 5000$  °К степень диссоциации достигает 96,5 %. Парциальное давление атомарного азота начинает влиять на равновесие системы при достаточно высоких температурах, более 4000 °К, однако даже при  $T = 5000$  °К азот слабо диссоциирован. Равновесное парциальное давление газообразного одноатомного углерода при  $T < T_s$  равно давлению углерода над твердой фазой и зависит только от температуры и давления. В точке сублимации углерод полностью переходит в газообразное состояние. При  $T > T_s$  парциальное давление углерода зависит еще и от состава газовой фазы.

При условии равновесия парциальные давления целевых продуктов синтеза – ацетилена и циановодорода – проходят через явно выраженные максимумы в интервале температур  $T \approx 3000 \div 3200$  °К. Объясняется это недостатком углерода в газовой фазе при  $T < T_s$ , а выше  $T_s$  тем, что скорость разложения ацетилена и циановодорода на составляющие элементы становится больше скоростей реакций синтеза этих веществ.

Иначе сказывается влияние температуры на парциальные давления радикалов  $C_2H$  и  $CN$ . Они образуются при высоких температурах, максимальный выход наблюдается при  $T \approx 3700 \div 4000$  °К. При  $T > 4000$  °К происходит интенсивная диссоциация практически всех веществ, поэтому проведение процесса выше этой температуры нецелесообразно.

Если длительность реакции меньше времени конденсации газообразного углерода ( $\sim 10^{-2}$  с), то в системе устанавливается равновесное состояние в газовой фазе и при  $T < T_s$ . Такое состояние системы является квазиравновесным.

В условиях квазиравновесия выход ацетилена и циановодорода значительно выше в области меньших температур – 1600 ÷ 1800 °К для  $C_2H_2$  и 2000 ÷ 2500 °К для  $HCN$ . Выше 1800 °К ацетилен начинает разлагаться, для циановодорода эта температура больше – 2500 °К.

В плазмоструйных реакторах, вероятнее всего, реализуются квазиравновесные условия, поэтому расчет для квазиравновесного состояния системы представляет совершенно определенный практический интерес.

Как видно из приведенных примеров, подобные задачи имеют решение, если известно значение константы равновесия.

### 9.1. Некоторые методы вычисления константы химического равновесия

Для того чтобы можно было воспользоваться константным методом, как уже указывалось выше, необходимо владеть методами вычисления константы равновесия. Первый из них основан на прямом вычислении статистических сумм  $Z_i^{(1)}$  входящих в выражения для закона действующих масс [19]. Получим

выражение для закона действующих масс, воспользовавшись методами статистической термодинамики.

Будем исходить из условия химического равновесия в виде  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ .

Химический потенциал в условиях равновесия может быть вычислен следующим образом:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \frac{G}{N} = \frac{H - TS}{N} = \frac{U + PV - TS}{N} = \frac{F + PV}{N}. \quad (9.5)$$

Свободную энергию  $F$  можно определить через статистическую сумму по квантовым состояниям  $Z$  как  $F = -kT \ln Z$ . Тогда химический потенциал может быть определен, если известна сумма по состояниям  $Z$ :

$$\mu = \frac{-kT \ln Z + PV}{N}. \quad (9.6)$$

Сумма по состояниям для  $N$  частиц может быть выражена через составляющие статистической суммы для одной частицы, связанные с различными степенями свободы (видами движения):

$$Z = \frac{Z^{(1)N}}{N!} = \frac{1}{N!} \left( z_n^{(1)} z_\kappa^{(1)} z_\nu^{(1)} z_\varepsilon^{(1)} z_o^{(1)} z_\pi^{(1)} \right)^N, \quad (9.7)$$

где  $Z^{(1)}$  – статистическая сумма для одной молекулы,

$z_n^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с поступательным движением молекулы,

$z_\kappa^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с колебательной степенью свободы,

$z_\nu^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с вращательной степенью свободы,

$z_\varepsilon^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с возбуждением электронных состояний,

$z_o^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с основным состоянием,

$z_\pi^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с ядерным спином.

Статистическая сумма, связанная с поступательным движением молекулы, равна

$$z_n^{(1)} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}, \text{ где } m - \text{масса частицы, } h - \text{постоянная Планка.}$$

Вклад колебательного движения в статистическую сумму для двухатомной молекулы равен  $z_\kappa^{(1)} = \frac{\exp(-T_o/2T)}{1 - \exp(-T_o/T)}$ , где  $T_o = \frac{\hbar\omega_o}{K}$  – колебательная температура,

а  $\omega_0$  – частота нулевых колебаний ( $\varepsilon_{\text{кол}} = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$  – колебательная энергия,

$n = n_{\text{кол}} = 0, 1, 2, 3, \dots$ , при  $n = n_{\text{кол}} = 0$   $\varepsilon_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega_0}{2}$  – энергия нулевых колебаний).

Вращательная часть статистической суммы для двухатомной молекулы равна

$$z_g^{(1)} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)T_R}{T}\right), \quad \text{где} \quad T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ} \quad - \quad \text{вращательная}$$

температура,  $J = \mu \cdot r^2$  – момент инерции,  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  – приведенная масса,

$r$  – расстояние между атомами,  $\tau = 2$  для молекул, состоящих из одинаковых атомов и  $\tau = 1$  для молекул из разных атомов,  $l$  – орбитальное квантовое число.

При  $T > T_R$  получаем формулу для  $z_g^{(1)}$  в виде

$$z_g^{(1)} \approx \frac{1}{\tau} \frac{T}{T_R} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right).$$

Вклад возбужденных электронных состояний равен

$$z_g^{(1)} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

где  $\varepsilon_i$  – энергия возбуждения,  $g_i$  – фактор, описывающий спин-орбитальное расщепление возбужденных электронных уровней.

Вклад основного состояния молекулы с энергией  $\varepsilon_g$  равен

$$z_o^{(1)} = e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}.$$

Часть статистической суммы, связанная с ядерным спином равна

$$Z_{\text{я}}^{(1)} \approx g_{\text{я}},$$

где  $g_{\text{я}}$  – фактор (или кратность) вырождения, определяемый числом различных спиновых состояний ядра. Для атомов  $g_{\text{я}} = 2n_s + 1$ ,  $n_s$  – спиновое квантовое число ядра, для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов,  $g_{\text{я}} = (2n_s + 1)^2$ , для двухатомной молекулы, состоящей из различных атомов,  $g_{\text{я}} = (2n_{sA} + 1)(2n_{sB} + 1)$ . При  $n_s = \frac{1}{2}$  для атомов  $g_{\text{я}} = 2$ , а для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов,  $g_{\text{я}} = 4$ .

Подставим (9.6) в условие химического равновесия. Получим с учетом уравнения состояния идеального газа в виде  $p_i V = N_i kT$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left( \frac{-kT \ln Z_i + p_i V}{N_i} \right) = kT \sum_i \nu_i \left( \frac{-\ln Z_i + \frac{p_i V}{kT}}{N_i} \right) = kT \sum_i \nu_i \left( 1 - \frac{\ln Z_i}{N_i} \right) = 0$$

$$(\text{проведена замена в соответствии с } \frac{p_i V}{kT} = N_i). \quad (9.8)$$

Таким образом, с учетом (9.8) условие химического равновесия можно представить в виде (т. к.  $kT \neq 0$ )

$$\sum_i \nu_i \left( 1 - \frac{\ln Z_i}{N_i} \right) = 0, \quad (9.9)$$

где  $Z_i$  определяется формулой (9.7)  $Z_i = \frac{Z_i^{(1)N_i}}{N_i!} = \frac{1}{N_i!} \left( z_{in}^{(1)} z_{ik}^{(1)} z_{ie}^{(1)} z_{iz}^{(1)} z_{io}^{(1)} z_{ia}^{(1)} \right)^{N_i}$ .

При больших  $N$  при вычисления  $N!$  используется формула Стирлинга для приближенного вычисления  $N!$  в виде

$$N_i! \approx \sqrt{2\pi N_i} \left( \frac{N_i}{e} \right)^{N_i} \quad (9.10)$$

В выражении для  $\ln N!$  ( $\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$ ) последнее слагаемое мало по сравнению с каждым из двух первых членов (уже при  $N=10^3$  оно составляет величину около 0,4%). Поэтому в статистической физике часто пользуются формулой Стирлинга в короткой форме –  $N! = (N/e)^N$ , а  $\ln N! = N \ln N - N$  [20].

Вычислим  $\ln Z_i$ .

$$\ln Z_i = \ln \left( \frac{Z_i^{(1)N_i}}{N_i!} \right) = N_i \ln Z_i^{(1)} - \ln N_i! = N_i \ln Z_i^{(1)} - N_i \ln N_i + N_i = N_i \left( 1 + \ln \frac{Z_i^{(1)}}{N_i} \right).$$

$$(\ln Z_i = N_i \left( 1 + \ln \frac{Z_i^{(1)}}{N_i} \right))$$

Подставим  $\ln Z_i$  в условие химического равновесия (9.9)

( $\sum_i \nu_i \left( 1 - \frac{\ln Z_i}{N_i} \right) = 0$ ), заменив при этом  $N_i$  на  $\frac{p_i V}{kT}$ :

$$\sum_i \nu_i \left( 1 - \frac{\ln Z_i}{N_i} \right) = \sum_i \nu_i \left( -\ln \frac{Z_i^{(1)}}{N_i} \right) = \sum_i \nu_i \left( \ln p_i - \ln \frac{kT}{V} Z_i^{(1)} \right) = 0.$$

При  $V = 1 \text{ м}^3$  условие химического равновесия может быть представлено в виде

$$\sum_i \nu_i (\ln p_i - \ln kT Z_i^{(1)}) = 0. \quad (9.11)$$

Отсюда, как и ранее, следует, что  $\sum_i \nu_i \ln p_i = \sum_i \nu_i \ln kT Z_i^{(1)} = \ln K_p(T)$  или

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (kT \ln Z_i^{(1)})^{\nu_i} = K_p(T). \quad (9.12)$$

Такое представление закона действующих масс дает возможность прямого вычисления константы химического равновесия, вычисляя  $Z_i^{(1)}$  методами статистической термодинамики.

Если в  $Z_i^{(1)}$  выделить статистическую сумму, связанную с поступательным движением молекулы  $\left( z_n^{(1)} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right)$ , то можно привести (9.11) к следующему виду:

$$\sum_i \nu_i \left( \ln p_i - \ln \frac{kT}{V} Z_i^{(1)} \right) = \sum_i \nu_i \left( \ln p_i - \ln kT \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} z_{ki}^{(1)} z_{vi}^{(1)} z_{\partial i}^{(1)} z_{oi}^{(1)} z_{yi}^{(1)} \right) = 0. \quad (9.13)$$

В результате в (9.13) объем, входящий в формулу для  $z_n^{(1)}$  сокращается, что равносильно предположению о том, что  $V = 1 \text{ м}^3$ .

Продemonстрируем возможности этого метода вычисления константы химического равновесия на примере реакции диссоциации двухатомного молекулярного газа, молекулы которого состоят из одинаковых атомов. Все величины, относящиеся к атомам, будем отмечать индексом 1, а к молекулам – индексом 2.

Закон действующих масс для этого процесса запишем в следующем виде:

$$\frac{p_1^2}{p_2} = \frac{n_1^2 N_A kT}{n_2} = K_p(T) = kT \frac{Z_1^{(1)2}}{Z_2^{(1)}}, \quad (9.14)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – числа киломолей, отнесенные к объему  $V = 1 \text{ м}^3$ .

При не слишком высоких температурах можно пренебречь возбуждением высших электронных уровней. С учетом формул (П.1.2) статистическая сумма для молекулы при  $V = 1 \text{ м}^3$  и  $T > T_R$ , учитывающая поступательные, вращательные и колебательные степени свобода, а также основное электронное состояние, равна

$$Z_2^{(1)} = 4 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{T}{2T_R} \frac{\exp\left(-\frac{T_0}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right), \quad (9.15)$$

где  $\varepsilon_2$  – энергия возбуждения молекулы.

Атом не обладает вращательными и колебательными степенями свободы, соответствующая статистическая сумма равна

$$Z_1^{(1)} = 2 \frac{(2\pi m_1 kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right), \quad (9.16)$$

где  $\varepsilon_1$  – энергия возбуждения атома.

Множители 4 в (9.15) и 2 в (9.16) обусловлены ядерным спином. Из (9.14) – (9.16) с учетом того, что  $m_2 = 2m_1$ , подставляя значения  $T_R$ ,  $T_0$  и  $J$ , получаем:

$$K_p(T) = \frac{(\pi m_1 kT)^{3/2}}{4\pi^2 h} \frac{1}{\mu \cdot r^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 0.5\hbar\omega_\alpha}{kT}\right). \quad (9.17)$$



Видно, что множители, связанные с ядерным спином, сокращаются в выражении для  $K_p(T)$ , что характерно для расчетов, основанных на законе действующих масс.

Константу равновесия можно также вычислить по известным табличным значениям энтальпии образования и энтропии молекул вещества. Приведем в связи с этим вывод соответствующих расчетных формул, принимая во внимание, что, эта методика, предполагает постоянство удельных теплоемкостей.

Введем химические постоянные  $\zeta$  и  $j$ :

$$\zeta = \frac{S_0 - C_p}{R}, \quad (9.18)$$

и 
$$j = \zeta \lg e = 0,4343\zeta, \quad (9.19)$$

$\zeta$  и  $j$  связаны между собой следующим соотношением  $10^j = e^\zeta$ .

Химические постоянные однозначно определяются теоремой Нернста-Планка (при абсолютном нуле температуры энтропия однородного вещества равна нулю или  $\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$ ) [21].

Поскольку стандартным условиям протекания химических процессов отвечает внешнее давление  $P = 1$  атм, в дальнейшем будем выражать все давления в физических атмосферах.

Входящая в (9.18) удельная теплоемкость может быть определена, если известна энтропия –  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_p$ .

Энтропию для одноатомного газа представим в виде

$$S = S_0 - R \ln P + C_p \ln T, \quad (9.20)$$

где  $S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{9,869 \cdot 10^{-5} (2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3}$  – часть энтропии, не зависящая от давления и температуры. Множитель  $9,869 \cdot 10^{-5}$  появляется за счет перехода от Н/м<sup>2</sup> к атмосфере, ядерный спин не учитывается.

Вычисляя  $S_0$  и  $C_p$  для определенных химических компонент, находящихся в газовой фазе, можно получить численные значения  $\zeta$  и  $j$ .

Химический потенциал можно вычислить, воспользовавшись формулой (см. П.1.1)

$$\mu_i = \frac{U_i + p_i V - TS}{N_i}. \quad (9.21)$$

При постоянной теплоемкости внутренняя энергия  $i$ -го компонента реакции, отнесенная к 1 кмоль, определяется уравнением

$$U_i = U_{0i} + C_{vi} T, \quad (9.22)$$

где

$$U_{0i} = N_A \left( \varepsilon_{0i} + \frac{\hbar \omega_i}{2} \right) \quad (9.23)$$

полная энергия основного состояния 1 кмоль реагента [23].

Из (9.21) и (2.22) и так как  $C_p - C_v = R$ , получаем химический потенциал в виде

$$\mu_i = \frac{U_i - TS_i + P_i V}{N_A} = \frac{U_{0i}}{N_A} + kT \ln P_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT \zeta_i. \quad (9.24)$$

Если через  $\mu_{i0}$  обозначить химический потенциал при парциальном давлении  $P_0 = 1$  атм, то химический потенциал можно записать так:

$$\mu_i = \mu_{i0} + kT \ln \frac{P_i}{P_0}. \quad (9.25)$$

Используя условие химического равновесия (8.11)  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  можно утверждать, что

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \frac{\nu_i}{N_i} G_i = \sum_i \frac{\nu_i}{N_i} (H_i - TS_{i0}) = 0. \quad (9.26)$$

С другой стороны, согласно (9.25)

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left( \mu_{ci0} + kT \ln \frac{P_i}{P_0} \right) = 0. \quad (9.27)$$

Из (9.26) и (9.27) имеем:

$$\ln K_p = \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} = -\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{i0} = -\sum_i \frac{\nu_i}{N_A kT} (H_{i0} - TS_{i0}) \quad (9.28)$$

или

$$\lg K_p = \sum_i \nu_i \lg \frac{P_i}{P_0} = -0,4343 \left( \sum_i \frac{\nu_i H_{i0}}{RT} - \sum_i \frac{\nu_i S_{i0}}{R} \right). \quad (9.29)$$

В заключение приведем формулу, позволяющую определять константу равновесия по известным значениям постоянной теплоемкости  $C_p$  и энергии основного состояния реагентов. Эта формула, полученная из условия химического равновесия (8.11) и выражения для химического потенциала (9.24), имеет следующий вид:

$$\sum_i \ln P_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left( \frac{C_{pi}}{R} \ln T + \zeta_i - \frac{U_{oi}}{RT} \right) = \ln K_p(T) \quad (9.30)$$

или, переходя к десятичным логарифмам,

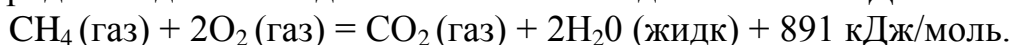
$$\sum_i \lg P_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left( \frac{C_{pi}}{R} \lg T + j_i - 0,4343 \frac{U_{0i}}{RT} \right) = \lg K_p(T). \quad (9.31)$$

## 10. Теплота реакции. Уравнение Вант-Гоффа

Одним из внешних признаков химических реакций является наблюдаемое выделение или поглощение теплоты. Раздел физической химии, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, т. е. количеством выделяющейся или поглощаемой теплоты называется термохимией. Основным законом термохимии является закон, установленный русским ученым Г. И. Гессом (Герман Иванович Гесс (1802 – 1850) – один из основоположников термохимии) в 1840 г., который гласит следующее: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Этот закон, как и второй закон термохимии (тепловой эффект реакции равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции) являются частными проявлениями закона сохранения и превращения энергии. Важным следствием закона Гесса является правило, согласно которому тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ [19].

Тепловым эффектом реакции называется количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химической реакции. В термохимии энергию, выделяющуюся в виде теплоты, считают положительной, а подводимую к системе – отрицательной [8]. Если измеряют теплоту реакции при постоянных объеме и температуре, то ее называют тепловым эффектом реакции при данных  $V$  и  $T$  и относят к тому числу молей вещества, которое определено уравнением реакции. Тепловой эффект реакции в этом случае равен убыли внутренней энергии, т. е.  $Q_{VT} = -\Delta U_{VT}$ . Это связано с тем, что при постоянном объеме работа расширения равна нулю и вся теплота идет только на увеличение ее внутренней энергии. Если теплота реакции измеряется при постоянных давлении и температуре, то она определяется убылью энтальпии:  $Q_{PT} = -\Delta H_{PT}$ . Величины  $Q_{VT}$  и  $Q_{PT}$  связаны уравнением  $Q_{VT} - Q_{PT} = P\Delta V$ .

Известно, что при полном сгорании метана в кислороде с образованием оксида углерода и воды на каждый моль метана выделяется 891 кДж:



Реакция  $\text{C} + 2\text{S} = \text{CS}_2 - 88,7 \text{ кДж/моль}$  не может быть проведена без подводимой извне энергии (тепло поглощается). Эту же реакцию иногда записывают так:  $\text{C} + 2\text{S} + 88,7 \text{ кДж/моль} = \text{CS}_2$ .

Такие реакции называются термохимическими.

Величина теплового эффекта реакции, а также направление сдвига равновесия при изменении температуры могут быть определены из уравнения Вант-Гоффа.

При выводе уравнения Вант-Гоффа будем исходить из того, что в системе происходит химическая реакция и ее уравнение имеет вид (8.1)  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ . Если

в рассматриваемой системе произошло  $\delta N$  элементарных актов превращений типа (8.1), то энергия Гиббса при этом изменится на величину

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i(T, p_i) \delta N_i. \quad (10.1)$$

Заменим в уравнении (10.1)  $p_i$  на  $p_{i0}$ , где  $p_{i0}$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в начальном состоянии. Концентрация  $i$ -го компонента будет меняться в соответствии со стехиометрическим уравнением пропорционально  $\nu_i$ :

$$\delta N_i = -\nu_i \delta N. \quad (10.2)$$

Подставим уравнение (10.2) в (10.1). Тогда

$$\delta G = -\delta N \sum_i \nu_i \mu_i(T, p_{i0}). \quad (10.3)$$

Заметим, что начальные давления  $p_{i0}$  отличаются, вообще говоря от парциальных давлений  $p_i$ , которые определяются законом действующих масс (9.12)  $(\prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (kT \ln Z_i^{(1)})^{\nu_i} = K_p(T))$  и при которых величина  $\delta G$  (10.3), обращается в нуль.

Воспользовавшись формулами для  $\mu_i$  (9.6, П.1.1)  $(\mu_i = \frac{-kT \ln Z_i + p_i V}{N_i})$

и (9.12)  $(K_p(T) = \prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (kT Z_i^{(1)})^{\nu_i})$ , полагая  $V = 1 \text{ м}^3$  и учитывая, что  $p_{i0} = \text{const}$ , а  $p_i = N_i kT$  из (10.3) получим:

$$\delta G = -\delta N \sum_i \nu_i \left( \frac{-kT \ln Z_i + p_{i0}}{N_i} \right) = -kT \delta N \cdot \sum_i \nu_i \ln p_{i0} + kT \delta N \ln K_p(T). \quad (10.4)$$

$$(\delta G = -\delta N \sum_i \nu_i \left( \frac{-kT \ln Z_i + p_{i0}}{N_i} \right) = -kT \delta N \sum_i \nu_i \left( \frac{-\ln Z_i + \frac{p_{i0}}{kT}}{N_i} \right) =$$

$$(\text{здесь учли, что } \ln Z_i = N_i (1 + \ln \frac{Z_i^{(1)}}{N_i}) = N_i + N_i \ln \frac{Z_i^{(1)}}{N_i}, \text{ а } \frac{p_{i0}}{kT} = N_i)$$

$$= -kT \delta N \sum_i \nu_i \left( \frac{-N_i - N_i \ln \left( \frac{Z_i^{(1)}}{N_i} \right) + N_i}{N_i} \right) = -kT \delta N \sum_i \nu_i \left( -\ln \frac{Z_i^{(1)}}{N_i} \right) =$$

$$= -kT \delta N \sum_i \nu_i (-\ln Z_i^{(1)} + \ln N_i) = -kT \delta N \sum_i \nu_i (-\ln Z_i^{(1)} + \ln p_{i0} - \ln kT) =$$

$$= -kT \delta N \sum_i \nu_i (\ln p_{i0} - (\ln Z_i^{(1)} + \ln kT)) = -kT \delta N \sum_i \nu_i (\ln p_{i0} - \ln kT Z_i^{(1)}) =$$

$$= -kT \delta N \cdot \sum_i \nu_i \ln p_{i0} + kT \delta N \sum_i \nu_i \ln kT Z_i^{(1)} = -kT \delta N \sum_i \nu_i \ln p_{i0} + kT \delta N \ln K_p(T).$$

(ранее уже было что  $\ln K_p(T) = \sum_i \nu_i \ln kT Z_i^{(1)}$ , откуда  $K_p(T) = \prod_i kT \ln Z_i^{(1)}$ , а  $\ln kT Z_i^{(1)} = \ln Z_i^{(1)} + \ln kT$ .)

Так как  $H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$  (формула (П.1.3)), то изменение

энтальпии будет равно

$$(\delta H)_p = \delta G - T \left( \frac{\partial \delta G}{\partial T} \right) = -kT^2 \delta N \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_p. \quad (10.5)$$

(Здесь можно также воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца в виде  $\Delta G = \Delta H - T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ .)

Результат (10.5) получается так:

$$\begin{aligned} (\delta H)_p &= \delta G - T \left( \frac{\partial \delta G}{\partial T} \right) = -kT \delta N \sum_i \nu_i \ln p_{i0} + kT \delta N \ln K_p(T) - \\ &- T \left[ -k \delta N \sum_i \nu_i \ln p_{i0} + k \delta N \ln K_p(T) + kT \delta N \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right) \right] = \\ &= -kT \delta N \sum_i \nu_i \ln p_{i0} + kT \delta N \ln K_p(T) + kT \delta N \sum_i \nu_i \ln p_{i0} - kT \delta N \ln K_p(T) - \\ &- kT^2 \delta N \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right) = -kT^2 \delta N \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right). \end{aligned}$$

Следовательно,  $(\delta H)_p = -kT^2 \delta N \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_p$ .

При  $\delta N = N_a$  из (10.5) получаем уравнение Вант-Гоффа

$$\Delta H_p = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_p. \quad (10.6)$$

Мы уже говорили о том, что в физической химии теплота реакции определяется изменением энтальпии:

$$Q_p = -\Delta H_p. \quad (10.7)$$

Из (10.6) и (10.7) видно, что  $(\Delta H)_p > 0$ , а  $Q_p < 0$ , если

$$\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} < 0. \quad (10.8)$$

Это означает, что химическая реакция сопровождается поглощением тепла. Такая реакция называется эндотермической (от греч. *эндо* – внутри). При эндотермических реакциях константа равновесия с повышением температуры уменьшается, в результате чего химическое равновесие смещается в сторону увеличения образования продуктов реакции.

В противном случае, когда

$$\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} > 0, (\Delta H)_p < 0, \text{ а } Q_p > 0, \quad (10.9)$$

имеет место тепловыделение в экзотермической реакции (от греч. *экзо* – снаружи, вне). С увеличением температуры в этом случае химическое равновесие сдвигается в сторону увеличения концентрации исходных веществ. При этом концентрация продуктов реакции уменьшается.

Таким образом, величина  $(\Delta H)_p$  представляет собой энергию, которую получает химическая система, она положительна при эндотермических реакциях

и отрицательна при экзотермических, когда наблюдается выделение тепловой энергии.

Эндотермические реакции – тепло поглощается	Экзотермические реакции – тепло выделяется
$(\Delta H)_p > 0,$	$(\Delta H)_p < 0,$
$Q_p < 0,$	$Q_p > 0$
$\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} < 0 \quad (2H \rightleftharpoons H_2)$	$\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} > 0$

## 11. Ионизационное равновесие. Уравнение Саха

При высоких температурах, когда становится возможной термическая ионизация атомов и молекул, нейтральный газ переходит в плазменное состояние. При этом в плазме осуществляется два типа процессов на микроскопическом уровне. С одной стороны, столкновение заряженных (электроны, ионы) или нейтральных частиц (атомы, фотоны) с молекулами (атомами) газа могут приводить к ионизации последних. С другой стороны, достаточно медленные электроны могут рекомбинировать с ионами с образованием нейтральных молекул (атомов). Поэтому при определенных условиях между процессами ионизации и рекомбинации устанавливается динамическое равновесие, которое можно рассматривать аналогично равновесию прямых и обратных химических реакций на основе закона действующих масс [19].

Возможность применения этого закона в данном случае связана с тем, что во многих ситуациях плазма ведет себя как квазинейтральная среда, представляющая собой смесь идеальных газов: электронного, ионного и молекулярного. Действие электрических сил проявляется лишь в малых окрестностях электронов и ионов и, вследствие электростатической экранировки зарядами противоположного знака, ограничено областью с характерным линейным размером, равным дебаевскому радиусу (или дебаевской длине) экранирования заряда

$$r_D = \frac{v_{Te}}{\omega_{pe}} = \sqrt{\frac{kT}{4\pi n_{cp} e^2}}, \quad (11.1)$$

где  $v_{Te}$  – тепловая скорость электронов,  $\omega_{pe}$  – плазменная частота,  $T$  – температура заряженных частиц,  $n_{cp}$  – их средняя плотность.

Потенциал пробного электрического заряда в квазинейтральной плазме описывается выражением

$$U(r) = \frac{e}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right). \quad (11.2)$$

На расстоянии порядка дебаевского радиуса экранируется в плазме и внешнее электрическое поле, если выполняется условие

$$kT \gg eU, \quad (11.3)$$

т. е. если кинетическая энергия теплового движения заряженных частиц велика в

сравнении с их потенциальной энергией в приложенном поле.

Пользуясь условием (11.3) достаточно сложно оценить, является ли ионизированный газ газом идеальным. Приведем (11.3) к виду, позволяющему оценить параметры плазмы, при которых плазма может считаться идеальным газом.

Отношение  $r_D$  к среднему расстоянию между заряженными частицами  $r_{cp} \approx (n_{cp})^{-1/3}$  равно

$$\frac{r_D}{r_{cp}} \approx r_D \cdot (n_{cp})^{1/3} = \sqrt{\frac{kT}{4\pi \frac{e^2}{r_{cp}}}}. \quad (11.4)$$

Величина  $e^2/r_{cp}$  есть не что иное, как средняя (в расчете на одну частицу) потенциальная энергия взаимодействия заряженных частиц в плазме, т.е.

$$\frac{e^2}{r_{cp}} = eU_{cp}.$$

Тогда выполнение условия (11.3)  $kT \gg eU$  соответствует тому, что

$$\left( \frac{kT}{4\pi eU_{cp}} \right)^{1/2} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \left( \frac{kT}{eU_{cp}} \right)^{1/2} \gg 1. \text{ Это же условие с учетом (11.4) можно}$$

записать в виде  $(4\pi)^{1/2} \frac{r_D}{r_{cp}} \gg 1$  или, заменив  $r_{\bar{n}\delta}$  на  $n_{\bar{n}\delta}$ ,

$$(4\pi)^{3/2} r_D^3 \cdot n_{cp} \gg 1, \quad (11.5)$$

т. е. дебаевская длина должна быть много больше среднего расстояния между заряженными частицами плазмы или, что то же самое, в дебаевской сфере должно быть большое число заряженных частиц. В слабо ионизированной низкотемпературной плазме, где  $r_D \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  см, это условие всегда выполняется.

В случае выполнения условия (11.5) можно пренебречь влиянием электрических зарядов в плазме и считать компоненты плазмы идеальным газом, рассчитывая их химические потенциалы по формуле (9.23).

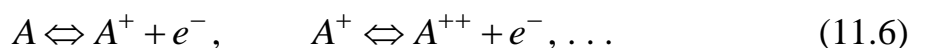
$$(\mu_i = \frac{U_i - TS_i + P_i V}{N_A} = \frac{U_{0i}}{N_A} + kT \ln P_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT \zeta_i, \quad \text{где} \quad \zeta_i = \frac{S_0 - C_{pi}}{R} -$$

химическая постоянная,  $S_0$  – часть энтропии, не зависящая от давления и

температуры,  $U_{0i} = N_A \left( \varepsilon_{0i} + \frac{\hbar \omega_i}{2} \right)$  – полная энергия основного состояния

1 кмоль реагента ( $U_i = U_{0i} + C_{vi} T$  – внутренняя энергия  $i$ -го компонента реакции (при постоянной теплоемкости и отнесенная к 1 кмоль)).

Рассмотрим следующие реакции с участием нейтральных частиц, ионов и электронов



Для относительных концентраций нейтральных частиц  $c_0$ ,  $i$ -кратно

ионизированных частиц  $c_i$  и электронов  $c_e$  запишем закон действующих масс:

$$\frac{c_o}{c_1 c_e} = K_p^{(1)}(T) \cdot P, \quad \frac{c_1}{c_2 c_e} = K_p^{(2)}(T) \cdot P, \dots \quad (11.7)$$

Ввиду нейтральности газа в целом выполняется дополнительное условие на концентрации  $c_1$  и  $c_e$ :

$$c_e = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \quad (11.8)$$

Кроме того, по определению относительных концентраций ( $c_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{N}$ ), имеем

$$c_o + c_1 + c_2 + \dots + c_e = 1. \quad (11.9)$$

Ограничимся случаем одноатомных газов. При температурах, когда имеет место ионизация, выполняется закон равнораспределения для всех компонент плазмы [19]. Тогда теплоемкость  $C_p = \frac{5}{2}R$ , ( $R = 1,986$  ккал/кмоль·К =  $= 8,3144 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·К,  $C_v + R = C_p$ , а  $C_v = 3/2 R$ .  $C_p = 4,965$  ккал/кмоль·К), а химические постоянные определяем по формуле

$$\zeta = \ln \frac{g(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}. \quad (11.10)$$

Для электронов статистический вес нормального состояния  $g_e = 2$ .

Используя закон действующих масс в форме (9.29)

$$\left( \sum_i \ln P_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left( \frac{C_{pi}}{R} \ln T + \zeta_i - \frac{U_{oi}}{RT} \right) = \ln K_p(T) \right), \text{ где } \nu_1 = 1, \nu_2 = -1, \nu_3 = -1 \text{ и}$$

учитывая, что для электрона  $E_{01} \equiv U_{01} = 0$ , получим выражение для констант равновесия:

$$\ln K_p^{(n+1)}(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \zeta_n - \zeta_{n+1} - \zeta_e - \frac{E_n - E_{n+1}}{RT}. \quad (11.11)$$

Энтальпия ионизации в соответствии с уравнения Вант Гоффа

$$\Delta H_p = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_p \quad (10.6) \text{ будет равна}$$

$$\Delta H_p^{(n+1)} = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p^{(n+1)}(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} RT - (E_n - E_{n+1}). \quad (11.12)$$

Величина

$$E_{n+1} - E_n = U_{in+1} \cdot e = H_{n+1} \quad (11.13)$$

представляет собой энтальпию  $(n + 1)$ -кратной ионизации при абсолютном нуле в расчете на 1 кмоль, а энергия связи  $(n + 1)$ -го электрона есть  $H_{n+1}/N_a$ ,  $U_{in+1}$  – потенциал  $(n + 1)$ -кратной ионизации. Подставляя в (11.11) химические постоянные в виде (11.10) с учетом того, что  $m_n = m_{n+1}$ ,  $g_e = 2$ , получим уравнение Саха:

$$K_p^{(n+1)}(T) = \frac{g_n h^3 \exp(H_{n+1}/RT)}{2g_{n+1} (2\pi m_e)^{3/2} (kT)^{5/2}}. \quad (11.14)$$



Практически для всех химических элементов первый потенциал ионизации значительно меньше потенциалов многократной ионизации. Вследствие этого до температур порядка  $10^4$  °K (1 эВ) ионы в плазме можно считать однозарядными и

$$c_1 = c_e, \quad c_0 + c_1 + c_e = 1. \quad (11.15)$$

Тогда можно определить степень ионизации как отношение числа однократно ионизированных атомов к полному

$$\alpha = \frac{c_1}{1 - c_e} = \frac{c_1}{1 - c_1}. \quad (11.16)$$

Из (11.15) и (11.16) имеем

$$c_o = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad (11.17)$$

и первое из уравнений (11.7) приобретает следующий вид:

$$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = P \cdot K_p^{(1)}(T),$$

Откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + P \cdot K_p^{(1)}(T)}}. \quad (11.18)$$

Оценим значения константы равновесия и степени ионизации гелия при температуре  $T = 20\,000$  °K. Потенциалы однократной и двукратной ионизации гелия равны соответственно  $U_{i1} = 24,48$  В,  $U_{i2} = 56,16$  В.

Подстановка численных значений в (11.14) дает величину  $K_p^{(1)} = 3,9 \cdot 10^{-4} (\text{Н/м}^2)^{-1}$ , а из (11.18) степень ионизации  $\alpha = 0,081$ .

Для константы равновесия процесса двукратной ионизации  $H_e^+ \Leftrightarrow H_e^{++} + e^-$  имеем

$$K_p^{(2)} = K_p^{(1)} \exp\left(\frac{H_2 - H_1}{RT}\right), \quad (11.19)$$

что после подстановки числовых величин дает

$$K_p^{(2)} = 3,6 \cdot 10^4 (\text{Н/м}^2)^{-1} \gg K_p^{(1)}.$$

Отсюда при  $\alpha^2 \ll 1$

$$\begin{aligned} \frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} &= \frac{c_o c_2}{c_1^2} = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} c_2 = \frac{c_2}{\alpha^2}, \\ c_2 &= \alpha^2 \frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = 7,1 \cdot 10^{-11}. \end{aligned} \quad (11.20)$$

Уравнение Саха было распространено и на неидеальную плазму [22]. Отклонение от идеальности наблюдается в плазме больших плотностей, когда становится необходимым учет взаимодействия между заряженными и нейтральными частицами. Если энергия взаимодействия и кинетическая энергия имеют одинаковый порядок, т. е.  $U_{\text{ном}} / U_{\text{кин}} \sim 1$ , то модель идеальной плазмы становится неприменимой. Мерой неидеальности являются параметры  $n \cdot l^3$ ,

$$\mu = \frac{l}{r_D} = \frac{e^2}{kTr_D} = \sqrt{8\pi n l^3}, N_D = \frac{1}{3\mu}. \quad (\text{Здесь } n = n_e = n_i, l = \frac{e^2}{kT} - \text{длина Ландау или}$$

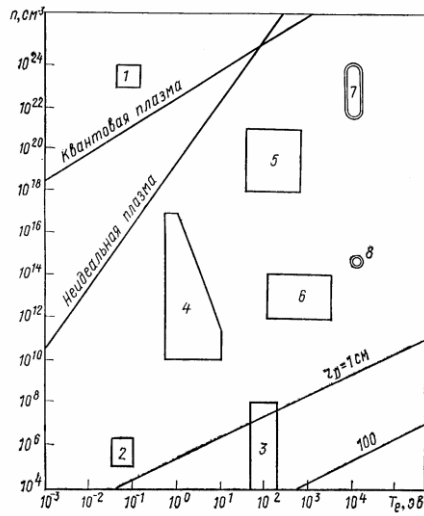


Рис. 11.1. Типичные параметры различных плазменных объектов

эффективный радиус взаимодействия (*classical distance of minimum approach*),  $\frac{e^2}{l} = kT$  — потенциальная энергия двух электронов на расстоянии  $l = kT$ ). На рис. 10.1 мы видим область параметров (плотность плазмы и температура электронов) выше которых нужно говорить о плазме неидеальной. (На рисунке цифрами обозначены 1 — плазма в твердом теле, 2 — плазма ионосферы, 3 — солнечной короны, 4 — газового разряда, 5 — лазерная плазма, 6 — квазистационарный термоядерный эксперимент, 7 — лазерный термоядерный реактор (проект), 8 — квазистационарный термоядерный реактор (проект)) В области параметров, где  $n \cdot l^3 \geq 1$ ,  $\mu \geq 5,02$ ,  $N_D \leq 0,066$  плазму нужно считать неидеальной.

Мы должны также различать вырожденную (когда  $n\lambda^3 \gg 1$ ,  $\lambda = \hbar / \sqrt{mkT} = h/p$  — тепловая длина волны) и невырожденную неидеальную плазму. Эти две области отделены друг от друга прямой  $n\lambda^3 = 1$ .

Уравнение Саха для неидеальной плазмы можно записать так:

$$K_{eff} = \frac{c_0}{c_e \cdot c_i} = K(T) \exp(\Delta I / kT), \quad (11.21)$$

где  $K(T)$  — константа ионизационного равновесия для идеальной плазмы,  $\Delta I$  — снижение энергии ионизации ( $\Delta I = kT(\ln f_e + \ln f_i - \ln f_0)$ ,  $f_i$  — коэффициент летучести (фугитивности) и активности,  $a_i = f_i \cdot c_i$ ).

## 12. Примеры вычисления некоторых термодинамических параметров для реакции диссоциации молекулярного водорода $H_2 \Leftrightarrow 2H$

12.1. Рассмотрим газовую смесь молекулярного и атомарного водорода, находящуюся при температуре 500 °К. Парциальные давления атомарного и молекулярного водорода равны соответственно  $p_1 = 10$  атм,  $p_2 = 15$  атм. Объем, который занимает газовая смесь  $V = 1$  м³. Взаимодействием молекул пренебрегаем (так как газ идеальный). В силу этого термодинамические величины газовой смеси аддитивны ( $F = F_1 + F_2$ ). Выясним, находится ли смесь в состоянии термодинамического равновесия (энергия диссоциации молекулы водорода  $\varepsilon_D = 4,478$  эВ,  $T_R = 85$  °К) [19].

Для химической реакции  $H + H \Leftrightarrow H_2$  стехиометрические коэффициенты  $\nu_1 = 2$ ,  $\nu_2 = -1$ . Условие химического равновесия в этом случае принимает следующий вид:

$$2\mu_1 - \mu_2 = 0. \quad (12.1)$$

Вычислим химические потенциалы обоих компонентов, воспользовавшись формулой (П.1.1):

$$\mu_i = \frac{G_i}{N_i} = \frac{F_i - p_i V}{N_i}, \quad (12.2)$$

где  $F_i = -kT \ln z_i$ , а  $z_i$  – статистическая сумма для частиц сорта  $i$ . (Сумма по состояниям для  $N$  частиц может быть выражена через известные составляющие статистической суммы для одной частицы, связанные с различными степенями свободы (видами движения):

$$Z = \frac{Z^{(1)N}}{N!} = \frac{1}{N!} \left( z_n^{(1)} z_k^{(1)} z_v^{(1)} z_e^{(1)} z_o^{(1)} z_y^{(1)} \right)^N, \quad (12.3)$$

где  $Z^{(1)}$  – статистическая сумма для одной молекулы,

$z_n^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с поступательным движением молекулы,

$z_k^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с колебательной степенью свободы,

$z_v^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с вращательной степенью свободы,

$z_e^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с возбуждением электронных состояний,

$z_o^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с основным состоянием,

$z_y^{(1)}$  – статистическая сумма, связанная с ядерным спином.)

Подставляя в формулу для свободной энергии  $F$  выражения для составляющих статсуммы (см. (12.3) и Приложение) можно показать, что

$$F_i = F_{in} + F_{ik} + F_{iv} + F_{ie} + F_{io} + F_{iy}.$$

Вычислим составляющую свободной энергии, связанную с поступательным движением  $F_n$ , воспользовавшись формулой Стирлинга ( $N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ ).

$$\begin{aligned} F_n = -kT \ln z_n = -kT \ln \frac{z_n^{(1)N}}{N!} &\approx -kT \ln \left[ \left( \frac{z_n^{(1)} e}{N} \right)^N \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right] = \\ &-kT \left[ N \left( \ln z_n^{(1)} + \ln e - \ln N \right) - \ln \sqrt{2\pi N} \right] = -NkT \left( \ln \frac{z_n^{(1)}}{N} + 1 - \ln \sqrt{2\pi N} \right). \end{aligned}$$

Подставив сюда  $z_n^{(1)} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$  (см. Приложение) и пренебрегая

величиной  $\ln \sqrt{2\pi N}$  (при больших значениях  $N$  в выражении для  $\ln N!$  в виде  $\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$  последнее слагаемое мало по сравнению с каждым из двух первых членов (уже при  $N=10^3$  оно составляет около 0,4%).) получаем для поступательной части свободной энергии для одноатомного газа формулу

(П.1.4) [18].

$$F_{in} = -N_i kT \left[ \ln \frac{V(2\pi m_i kT)^{3/2}}{N_i h^3} + 1 \right].$$

Заменив под знаком логарифма  $N_i = \frac{p_i}{kT}$  для  $V=1\text{м}^3$  получим формулу для  $F_{ni}$ .

$$F_{ni} = -N_i kT \left[ \ln \frac{(2\pi m_i)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p_i} + 1 \right]. \quad (12.4)$$

При  $T = 500^\circ\text{К}$  возбуждение колебательных степеней свободы не наблюдается. Поэтому

$$z_{\kappa}^{(1)} = \frac{\exp(-T_0/2T)}{1 - \exp(-T_0/T)} = 0, \quad (12.5)$$

где  $T_0 = \hbar\omega_0/k$ .

При температуре  $500^\circ\text{К}$  ( $T > T_R$ ) вращательные степени свободы возбуждены. Тогда для молекулы водорода (состоит из одинаковых атомов) составляющая статсуммы, связанной с вращательным движением, равна

$$z_{\epsilon} = \left( \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} \right)^N = \left( \frac{JkT}{\hbar^2} \right)^N, \text{ а соответствующая вращательному движению}$$

свободная энергия

$$F_{\epsilon 2} = -kT \ln z_{\epsilon 2} = -N_2 kT \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = -N_2 kT \ln \frac{JkT}{\hbar^2}. \quad (12.6)$$

(см. Приложение, формула (П.1.6)). Здесь момент инерции

$$J = \mu \cdot r^2 = \frac{m_1 \cdot m_1}{m_1 + m_1} \cdot r^2 = \frac{m_1}{2} \cdot r^2.$$

Для атома водорода  $F_{\epsilon 1} = 0$ .

Электронные возбужденные состояния ([18]) дают лишь малый вклад в статистическую сумму, поскольку расстояние между уровнем энергии  $\epsilon_1$  основного состояния и более высокими возбужденными уровнями весьма велико. Для учета возбужденных электронных состояний можно положить  $\epsilon_1 = 0$ , чтобы энергия возбуждения  $\epsilon_{ai} = \epsilon_i$  ( $i = 2, 3, \dots$ ) определяла положение возбужденного уровня. Тогда для множителя  $z_{\epsilon}^{(1)}$  в одночастичной статистической сумме получаем  $z_{\epsilon}^{(1)} = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ . Суммирование распространяется на все возбужденные состояния и на основное состояние с  $\epsilon_1 = 0$ . Фактор вырождения  $g_i$  учитывает расщепление электронных возбужденных уровней на  $g_i$  близко расположенных подуровней, связанное со спином и с орбитальным моментом электронов. Если обозначить через  $L$  результирующее орбитальной квантовое число, а через  $S$  – результирующее спиновое квантовое число, то  $g_i = (2L+1)(2S+1)$ . (Примечание: строго говоря, для молекулы полный орбитальный момент  $L$  смысла не имеет из-за отсутствия

сферической симметрии. Имеет смысл величина  $\Lambda$  – проекция момента на ось симметрии (на ось молекулы – двухатомной) ( $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ ). Все электронные состояния с  $\Lambda \neq 0$  двукратно вырождены, а с  $\Lambda = 0$  не вырождены. У кислорода в основном состоянии  $\Lambda = 0$ ,  $S=1$ , а в первом возбужденном состоянии  $S=0$ ,  $\Lambda \neq 0$ . Следовательно, для кислорода в основном состоянии  $g_1 = 3$ , а для первого возбужденного уровня  $g_2 = 2$ . В общем случае основное состояние кислорода (главное квантовое число  $n = 1$ ) есть синглет, так что  $g_1 = 1$ ).

Так как полная энергия основного состояния 1 кмоль реагента (см. (1.25a) на стр. 318 [18]) равна  $U_{0i} = N_a \left( \varepsilon_{gi} + \frac{\hbar \omega_i}{2} \right)$ , где  $\varepsilon_{gi}$  – энергия основного состояния  $i$ -го вещества, то соответствующие множители в выражении для статистической суммы можно представить в виде  $\left[ \exp \left( -\frac{\varepsilon_H}{kT} \right) \right]^{N_1} = \exp \left( -\frac{N_1 E_{01}}{N_a kT} \right)$  или  $\exp \left( -\frac{\varepsilon_{H_2}}{kT} \right) \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{H_2}}{2kT} \right)^{N_2} = \exp \left( -\frac{N_2 E_{02}}{N_a kT} \right)$ .

Вклад основного состояния атомов и молекулы водорода в свободную энергию имеет вид  $F_{oi} = -kT \ln z_{oi}$ , где  $z_{oi} = \exp \left( -\frac{N_i E_{oi}}{N_a kT} \right)$ , а  $E_{oi}$  представляют собой энергии основного состояния 1 кмоль атомарного ( $i = 1$ ) и молекулярного ( $i = 2$ ) водорода ( $E_{02} = -N_a \varepsilon_D$ , где  $\varepsilon_D$  – энергия диссоциации).

$$\text{Тогда} \quad F_{oi} = -kT \ln(\exp(-\frac{N_i E_{oi}}{N_a kT})) = \frac{N_i E_{oi}}{N_a}, \quad (12.7)$$

$F_{o1} = \frac{N_1 E_{01}}{N_a}$ , а  $F_{o2} = \frac{N_2 E_{02}}{N_a} = N_2 \varepsilon_{02}$ , где  $E_{02} = N_a \varepsilon_{02}$ ,  $\varepsilon_{01}, \varepsilon_{02}$  – энергии основных состояний атома и молекулы водорода.

(Примечание: энергия диссоциации ( $AB \rightleftharpoons A + B$ ) по определению это:

$$\varepsilon_D(AB) = -\varepsilon_{AB} + \varepsilon_A + \varepsilon_B - \frac{\hbar \omega_{0AB}}{2} + \frac{\hbar \omega_{0A}}{2} + \frac{\hbar \omega_{0B}}{2}, \quad \text{где } \varepsilon_{AB}, \varepsilon_A, \varepsilon_B \text{ – энергии}$$

основных состояний молекулы AB, атомов A и B,  $\frac{\hbar \omega_{0AB}}{2}, \frac{\hbar \omega_{0A}}{2}, \frac{\hbar \omega_{0B}}{2}$  – энергии нулевых колебаний молекулы AB, атомов A и B. В энергию основного состояния энергия нулевых колебаний не включается [18].) Для реакции  $H_2 \rightleftharpoons H + H$  энергия диссоциации равна, соответственно

$$\varepsilon_D = -\varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_1 - \frac{\hbar \omega_{0H_2}}{2} = 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 0,5\hbar \omega_{0H_2}. \quad (12.8)$$

Энергия, связанная с ядерным спином (с. 284 [18]), настолько мала, что обычно можно считать, что  $e^{-\varepsilon_{я}/kT} = 1$ . Поэтому часть статсуммы  $z_{я} = \sum e^{-\varepsilon_{я}/kT} = g_{\kappa}$ , где  $g_{\kappa}$  – статистический фактор вырождения, определяемый числом различных спиновых состояний ядра.

(Примечание: Для одноатомной молекулы (атома)  $g_{\kappa} = 2s + 1$  и

$g_k \approx z_{\text{я}} = \sum e^{-\varepsilon_{\text{я}}/kT}$ . Так, для атома водорода спин ядра  $s = 1/2$  и  $g_{k1} = 2s + 1 = 2$ . Для двухатомной молекулы с ферми-ядрами ( $s = 1/2, 3/2, \dots$ )  $g_g = s(2s + 1)$  при четном полном спине и при нечетном полном спине молекулы  $g_u = (s + 1)(2s + 1)$ . Для молекул с бозе-ядрами ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ), соответственно,  $g_g = (s + 1)(2s + 1)$ , а  $g_u = s(2s + 1)$ .

Таким образом, вращательная статистическая сумма для молекулы, у которой атомные ядра представляют собой фермионы (как у молекулы водорода –  $s = 1/2$ ) имеет вид  $z_g^F = s(2s + 1)z_g + (s + 1)(2s + 1)z_u$ , тогда как для молекулы, у которой атомные ядра – бозоны (молекула дейтерия –  $s = 1$ )

$$z_g^B = (s + 1)(2s + 1)z_g + s(2s + 1)z_u, \quad \text{причем} \quad z_g = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l + 1) \exp\left(\frac{-l(l + 1)\hbar^2}{2JkT}\right),$$

$$z_u = \frac{1}{\tau} \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l + 1) \exp\left(\frac{-l(l + 1)\hbar^2}{2JkT}\right), \quad \text{где } \tau = 2.$$

В случае высоких температур формулы для  $z_g^F$  и  $z_g^B$  принимают следующий вид:  $z_g^{(1)} = \frac{1}{\tau} (2s + 1)^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) e^{-l(l+1)T_R/T}$ . Здесь, как и в предыдущих формулах уже учтен вклад ядерного спина во вращательную статистическую сумму. Кратность вырождения за счет ядерного спина равна  $g_k = (2s + 1)^2$ . Для молекулы водорода, следовательно,  $g_{k2} = 4$ . Для молекул, состоящих из двух различных атомов А и В, вращательное квантовое число и ядерный спин независимы друг от друга. Для всех вращательных состояний кратность вырождения по ядерному спину одинакова:  $g_{\text{я}} = (2s_A + 1)(2s_B + 1)$  [18].

Ядерные спины дают множители  $2^{N_1}$  и  $2^{2N_2}$  в статистических суммах атомарного и молекулярного водорода соответственно.

Вычислим свободную энергию для атома и молекулы водорода (в общем виде):

$$F_1 = F_{1n} + F_{1k} + F_{1\sigma} + F_{1\gamma} + F_{1o} + F_{1\text{я}} = -N_1 kT \left[ \ln \frac{(2\pi m_1)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3 p_1} + 1 \right] + 0 +$$

$$+ 0 + 0 + \frac{N_1 E_{01}}{N_a} - N_1 kT \ln 2 = -N_1 kT \left[ \ln \frac{2(2\pi m_1)^{3/2} (kT)^{3/2}}{h^3 p_1} + 1 - \frac{E_{01}}{N_a kT} \right].$$

$$F_2 = -N_2 kT \left[ \ln \frac{(2\pi m_2)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p_2} + 1 \right] - N_2 kT \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} - 2N_2 kT \ln 2 + \frac{N_2 E_{02}}{N_a} =$$

$$= -N_2 kT \left[ \ln \frac{4(2\pi)^{7/2} m_2^{3/2} J (kT)^{7/2}}{h^5 p_2} + 1 - \frac{E_{o2}}{N_a kT} \right].$$

В силу аддитивности свободной энергии  $F = F_1 + F_2$ .

Энергии Гиббса будут иметь следующий вид:

$$G_1 = F_1 + P_1V = F_1 + N_1kT = -N_1kT \ln \frac{2(2\pi m_1)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 P_1} + \frac{N_1 E_{o1}}{N_a},$$

$$G_2 = F_2 + P_2V = F_2 + N_2kT = -N_2kT \ln \frac{4(2\pi)^{7/2} m_2^{3/2} J k^{7/2} T^{7/2}}{h^5 P_2} + \frac{N_2 E_{o2}}{N_a} =$$

$$= -N_2kT \ln \frac{4(2\pi)^{7/2} m_2^{3/2} J k^{7/2} T^{7/2}}{h^5 P_2} - N_2 \varepsilon_D.$$

При заданных условиях  $N_1 = \frac{Vp_1}{kT} = \frac{10 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 (H / m^2)}{1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot 500} \approx 1,47 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3},$

$N_2 \approx 2,20 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-3}$ ,  $V = 1 \text{ м}^3$ , момент инерции  $J = 0,47 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ , энергия диссоциации  $\varepsilon_D = 4,478 \text{ эВ}$ . Энергия основного состояния 1 кмоль атомарного водорода  $E_{o1} = 0$ , молекулярного водорода

$$E_{o2} = -N_a \varepsilon_D = -6,0221 \cdot 10^{26} \cdot 4,478 \cdot 1,6024 \cdot 10^{-19} = 4,321 \cdot 10^5 \text{ кДж}.$$

Фундаментальные константы:  $N_a = 6,0221 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$ ,  $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ ,  $m_1 = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ,  $m_2 = 2m_1$ ,  $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ , ( $1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,6022 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ ).

Подстановка численных значений величин и констант в выражения для  $G_{1,2}$  дает:

$$G_1 = -1,47 \cdot 10^{26} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23} \times$$

$$\times 500 \ln \frac{2(2 \cdot 3,14 \cdot 1,6726 \cdot 10^{-27})^{3/2} (1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot 500)^{5/2}}{(6,6262 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 10 \cdot 1,0133 \cdot 10^5} + 0 =$$

$$= -1,0148 \cdot 10^6 \cdot \ln \frac{2,1547 \cdot 10^{-39} \cdot 3,9598 \cdot 10^{-51}}{2,9529 \cdot 10^{-94}} = -1,0148 \cdot 10^6 \cdot \ln 28942,269 =$$

$$= -1,0148 \cdot 10^6 \cdot 10,2731 = 1,04250927 \cdot 10^7 \text{ Дж} = -10425,093 \text{ кДж}.$$

$$\begin{aligned}
G_2 &= -2,2 \cdot 10^{26} 1,3807 \cdot 10^{-23} \times \\
&\times 500 \ln \frac{4 \cdot (2 \cdot 3,14)^{7/2} (3,34 \cdot 10^{-27})^{3/2} 0,47 \cdot 10^{-47} (1,3807 \cdot 10^{-23} 500)^{7/2}}{(6,6262 \cdot 10^{-34})^5 \cdot 15 \cdot 1,0133 \cdot 10^5} - \\
&- 2,20 \cdot 10^{26} \cdot 4,478 \cdot 1,6024 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = \\
&= -1,51877 \cdot 10^6 \cdot \ln \frac{6,17623 \cdot 10^{-155}}{1,941565 \cdot 10^{-160}} - 1,57862 \cdot 10^8 = \\
&= -1,51877 \cdot 10^6 \cdot \ln 3,181057 \cdot 10^5 - 1,57862 \cdot 10^8 = \\
&= -1,51877 \cdot 10^6 \cdot 12,6701391 - 1,57862 \cdot 10^8 = \\
&= -1,924303 \cdot 10^7 - 1,57862 \cdot 10^8 = -1,771050656 \cdot 10^8 \text{ Дж} = -177105,0656 \text{ кДж}.
\end{aligned}$$

Следовательно,  $\mu_1 = \frac{G_1}{N_1} = \frac{-1,04250927 \cdot 10^7}{1,47 \cdot 10^{26}} = -7,0919 \cdot 10^{-20} \text{ Дж},$  а

$\mu_2 = \frac{G_2}{N_2} = \frac{-1,771050656 \cdot 10^8}{2,20 \cdot 10^{26}} = -8,0502 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$  Проверка условия равновесия показывает ( $2\mu_1 - \mu_2 \neq 0$ ), что при данной температуре и парциальных давлениях оно не достигается.

12.2. Вычислим константу равновесия для процесса диссоциации молекулярного водорода и парциальное давление атомарного водорода при  $T = 5000 \text{ }^\circ\text{К}$  и полном давления смеси  $P = 10 \text{ атм}$ . Энергия диссоциации молекулы водорода  $\varepsilon_D = 4,478 \text{ эВ}$ , частота нулевых колебаний  $\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ .

Константу равновесия будем вычислять исходя из закона действующих масс используя понятие о статистической сумме –  $K_p(T) = kT \frac{Z_1^{(1)2}}{Z_2^{(1)}}$ . При не слишком высоких температурах можно пренебречь возбуждением высших электронных уровней. С учетом формул (П.1.2) статистическая сумма для молекулы при  $V = 1 \text{ м}^3$  и  $T > T_R$ , учитывающая поступательные, вращательные и колебательные степени свобода, а также основное электронное состояние, равна (см. формулу (12.3)):

$$Z_2^{(1)} = 4 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{T}{2T_R} \frac{\exp\left(-\frac{T_0}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right),$$

где  $T_R = \frac{\hbar^2 \omega_0}{2kJ}$  – вращательная температура, а  $J = \mu \cdot r^2$  – момент инерции молекулы,  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_1}{m_1 + m_1} = \frac{m_1}{2}$  – приведенная масса,  $r$  – расстояние между атомами,



$T_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k}$  – колебательная температура,  $\omega_0$  – частота нулевых колебаний,

$\varepsilon_2$  – энергия возбуждения молекулы.

Атом не обладает вращательными и колебательными степенями свободы, соответствующая статистическая сумма равна (см. формулу (9.14)):

$$Z_1^{(1)} = 2 \frac{(2\pi m_1 k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right),$$

где  $\varepsilon_1$  – энергия возбуждения атома.

Множители 4 в (9.15) и 2 в (9.16) обусловлены ядерным спином. Из (9.15) – (9.16) с учетом того, что  $m_2 = 2m_1$ , значениями  $T_R$ ,  $T_0$  и  $J$  получаем:

$$K_p(T) = \frac{(\pi m_1 k T)^{3/2}}{4\pi^2 h} \frac{1}{m_r r^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\omega_0}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 0.5h\omega_\alpha}{kT}\right). \quad (9.17)$$

Множители, связанные с ядерным спином, сокращаются в выражении для  $K_p(T)$ , что характерно для расчетов, основанных на законе действующих масс.

Учитывая, что  $T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ}$ ,  $T_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k}$  из (2.15) получаем:

$$K_p(T) = \frac{2k^{5/2}(\pi m_1 T)^{3/2}}{h^3} T_R \left[ 1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 0.5h\omega_\alpha}{kT}\right)$$

(Примечание. Для реакции распада молекулы на атомы типа  $AB \Leftrightarrow A + B$  в выражении для статсуммы появляется множитель за счет энергии основного состояния следующего вида:

$$\frac{\exp(-\hbar\omega_A/2kT)\exp(-\hbar\omega_B/2kT)\exp(-\varepsilon_A/kT)\exp(-\varepsilon_A/kT)}{\exp(-\hbar\omega_{AB}/2kT)\exp(-\varepsilon_{AB}/kT)} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_D}{kT}\right),$$

где  $\varepsilon_i$  ( $i=A, B, AB$ ) – энергии основного состояния  $i$ -го компонента (без учета энергии нулевых колебаний  $\hbar\omega_i/2$ ). Величина

$\varepsilon_D = \varepsilon(AB) = -\varepsilon_{AB} + \varepsilon_A + \varepsilon_B - \frac{\hbar\omega_{AB}}{2} + \frac{\hbar\omega_A}{2} + \frac{\hbar\omega_B}{2}$  называется энергией диссоциации. Полная энергия основного состояния 1 кмоль  $i$ -го компонента равна  $U_{0i} = N_a(\varepsilon_{0i} + \frac{\hbar\omega_i}{2})$ .

Для того, чтобы давление можно было бы подставлять в атм., используем переводной коэффициент  $9,869 \cdot 10^{-6}$  ( $\text{н/м}^2 \rightarrow \text{атм.}$ ). Тогда формула для константы равновесия принимает следующий вид:

$$K_p(T) = \frac{9,869 \cdot 10^{-6} \cdot 2(\pi N_a m_1 T)^{3/2} k^{5/2}}{h^3 N_a^{3/2}} T_R \left( 1 - e^{-\frac{T_0}{T}} \right) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_D}{kT}}.$$

После логарифмирования, имеем:

$$\ln K_p(T) = \ln 9,869 \cdot 10^{-6} + \ln \frac{2\pi^{3/2} k^{5/2}}{h^3 N_a^{3/2}} + \ln A_1^{3/2} T_R (1 - e^{-T_0/T}) + \frac{3}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_D}{kT}.$$

Здесь  $A_1 \equiv N_A m_1$  – относительная атомная масса водорода, кг/кмоль. Слагаемое  $\ln 9,869 \cdot 10^{-6}$  появилось в результате перевода единиц измерения давления от Н/м<sup>2</sup> к атм.

Табличные значения констант  $J=0,47 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>,  $\varepsilon_D = 4,478$  эВ,  $\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>. Вычислим значения вращательной и колебательной

$$\text{температур} - T_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k} = \frac{1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}} = 6324,85 \text{ К} \approx 6325 \text{ }^\circ\text{К},$$

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ} = \frac{(1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{2 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град} \cdot 0,47 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2} = 85,699 \text{ К} \approx 85,7 \text{ }^\circ\text{К}$$

Подстановка этих значений и фундаментальных констант в выражение для  $\ln K_p(T)$  дает:  $\ln K_p(T) = 2,50$ .

Из закона действующих масс (2.12) при  $p_1 + p_2 = 10$  атм, имеем

$$\frac{p_1^2}{p_2} = \frac{p_1^2}{10 - p_1} = e^{2,52} = 10^{1,095} \text{ атм.}$$

Решение квадратного уравнения  $P_1^2 + 12,4P_1 - 124 = 0$  дает  $P_1 = 6,5$  атм,  $P_2 = 3,5$  атм.

Заметим, что температура диссоциации  $T_D$ , определяемая соотношением  $kT_D = \varepsilon_D$ , при заданных численных значениях равна 51961 °К, что существенно выше температуры смеси ( $T = 5000$  °К). Тем не менее, почти 2/3 состава смеси представляет собой атомарный водород.

12.3. Определим химические постоянные для атомарного и молекулярного водорода.

Согласно формуле (П.1.5), отнесенная к 1 кмоль энтропия одноатомного газа имеет вид (без учета ядерного спина)

$$S = -R \ln P + \frac{5}{2} R \ln T + S_0,$$

где

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} K^{5/2} 9,869 \cdot 10^{-6}}{h^3}.$$

Отсюда

$$\zeta_1 = \frac{S_0 - C_p}{R} = \frac{S_0 - \frac{5}{2} R}{R} = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} K^{5/2} \cdot 9,869 \cdot 10^{-6}}{h^3}.$$

Для атомарного водорода ( $m_1 = 1,67 \cdot 10^{-27}$  г)  $\zeta_1 = -3,642$ ,  $\gamma_1 = 0,4343$   $\zeta_1 = -1,582$ .  
Для двухатомного идеального газа (1 кмоль) из (П.1.7)

$$S_0 = R \left( \ln \frac{2^{9/2} \pi^{7/2} m^{5/2} J k^{7/2}}{\pi h^5} + \frac{7}{2} \right).$$

Для молекулярного водорода ( $m_2 = 2,34 \cdot 10^{-27}$  кг,  $J = 0,47 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>,  $\tau = 2$ )  
 $\zeta_2 = -7,74$ ;  $\gamma_2 = 0,4343$   $\zeta_2 = -3,36$ .

12.4. 12.4. Определить энергию, высвобождающуюся в процессе химической реакции  $H + H \rightleftharpoons H_2$ , если реакция проводится при комнатной температуре  $T = 20^\circ\text{C}$ . Как изменится высвобождающаяся энергия, если температуру смеси увеличить до  $500^\circ\text{C}$ ? Энергия диссоциации молекулы водорода  $\varepsilon_D = 4,478$  эВ, частота нулевых частота нулевых колебаний

$$\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Воспользуемся уравнением Вант-Гоффа (10.6) ( $\Delta H_p = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_p$ )

и подставим в него константу равновесия в виде (9.17)

$$(K_p(T) = \frac{2k^{5/2}(\pi m_1 T)^{3/2}}{h^3} T_R \left[ 1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 0,5h\omega_\alpha}{kT}\right)). \quad \text{Формула}$$

(9.17) получена для случая диссоциации двухатомных молекулярных газов, молекулы которых состоят из одинаковых атомов при не слишком высоких температурах, так что высшие электронные уровни не возбуждены ( $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – энергии основных состояний для H и H<sub>2</sub>). Напомним, что вращательная температура равна  $T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}$ . (Примечание:  $\varepsilon_{\text{кол}} = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2}), n = n_{\text{кол}} = 0, 1, 2, 3, \dots$ ,

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \text{ – энергия нулевых колебаний.})$$

Вычислим  $\ln K_p(T)$ .

$$\ln K_p(T) = \ln 2 + \frac{5}{2} \ln k + \ln \pi + \frac{3}{2} \ln m_1 + \frac{3}{2} \ln T - 3 \ln \hbar + \ln T_R + \\ + \ln(1 - \exp(-T_0/T)) + \ln(\varepsilon_D / kT).$$

(Примечание: энергия диссоциации ( $AB \rightleftharpoons A + B$ ) по определению это:

$$\varepsilon_D(AB) = -\varepsilon_{AB} + \varepsilon_A + \varepsilon_B - \frac{\hbar\omega_{0AB}}{2} + \frac{\hbar\omega_{0A}}{2} + \frac{\hbar\omega_{0B}}{2},$$

где  $\varepsilon_{AB}, \varepsilon_A, \varepsilon_B$  – энергии основных состояний молекулы AB, атомов A и B,

$$\frac{\hbar\omega_{0AB}}{2}, \frac{\hbar\omega_{0A}}{2}, \frac{\hbar\omega_{0B}}{2} \text{ – энергии нулевых колебаний молекулы AB, атомов A и}$$

B. В энергию основного состояния энергия нулевых колебаний не включается [18]. Для реакции  $H_2 \rightleftharpoons H + H$  энергия диссоциации равна, соответственно,

$$\varepsilon_D = -\varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_1 - \frac{\hbar\omega_{0H_2}}{2} = 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 0,5\hbar\omega_{0H_2}.)$$

Теперь вычисляем  $\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} \ln T + \ln(1 - \exp(-T_0/T)) + \ln\left(-\frac{\varepsilon_D}{kT}\right) \right) = \\ &= \frac{3}{2T} + \frac{1}{1 - \exp(-T_0/T)} \cdot (\exp(-T_0/T)) \cdot \frac{T_0}{T^2} + \frac{\varepsilon_D}{kT^2}.\end{aligned}$$

Домножим это выражение на  $(-T^2)$ .

Тогда изменение энтальпии при образовании 1 кмоль молекулярного водорода в реакции  $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$  будет равно

$$\Delta H_p = -\frac{3}{2}RT + RT_0 \frac{\exp(-T_0/T)}{1 - \exp(-T_0/T)} - \frac{R}{k} \varepsilon_D = -N_a \varepsilon_D - \frac{3}{2}RT + RT_0 \frac{\exp(-T_0/T)}{1 - \exp(-T_0/T)}.$$

Подставляя значение энергии диссоциации молекулы водорода  $\varepsilon_D = 4,478$  эВ, температуры  $T \approx 293$  °К и вращательной температуры

$$T_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k} = \frac{1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}} = 6324,85 \text{ К} \approx 6325 \text{ °К}, \text{ получаем:}$$

$$\begin{aligned}Q_p &= -\Delta H_p = N_a \varepsilon_D + \frac{3}{2}RT - RT_0 \frac{\exp(-T_0/T)}{1 - \exp(-T_0/T)} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4,478 \cdot 1,6024 \cdot 10^{-19} + \\ &+ \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot 293 - 8,3145 \cdot 6325 \cdot \frac{\exp(-6325/293)}{1 - \exp(-6325/293)} = \\ &= 4,321 \cdot 10^5 + 3,6542 \cdot 10^3 - 2,21 \cdot 10^{-5} = 4,3575 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 104,076 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

(Примечание:  $N_a = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ,  $k = 1,6024 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}$ ,  $R = 8,3145 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}$ ,  $R/k = N_a$ ,  $1 \text{ Дж} = 2,3884 \cdot 10^{-4} \text{ ккал}$ ).

При увеличении температуры смеси до  $T \approx 773$  °К высвобождающаяся энергия станет равной

$$\begin{aligned}Q_p &= 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4,478 \cdot 1,6024 \cdot 10^{-19} + \frac{3}{2} \cdot 8,3145 \cdot 773 + \\ &+ 8,3145 \cdot 6325 \cdot \frac{\exp(-6325/773)}{1 - \exp(-6325/773)} = 4,321 \cdot 10^5 + 9,641 \cdot 10^3 - 1,47 \cdot 10^1 = \\ &= 4,4174 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 105,504 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

Таким образом теплота реакции изменяется от  $Q_p|_{T=293 \text{ К}} = 104,076 \text{ ккал/моль}$  до  $Q_p|_{T=773 \text{ К}} = 105,504 \text{ ккал/моль}$ . Видно, что теплота реакции положительна, т. е. реакция  $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$  является экзотермической. С ростом температуры теплота реакции увеличивается незначительно. При этом в равновесии незначительно увеличивается концентрация атомарного и уменьшается концентрация молекулярного водорода.

### 13. Основы неравновесной термодинамики

Классическая термодинамика как наука о взаимном превращении работы и энергии изучает равновесные процессы. Система, находящаяся в термодинамическом равновесии, испытывает со стороны внешней среды непрерывные бесконечно малые воздействия, в результате которых система проходит ряд последовательных равновесных состояний, совершая при этом максимально возможную работу. Равновесные процессы являются процессами обратимыми. Однако в реальных системах эти условия выполняются не строго. Понятно, что равновесная классическая термодинамика, ограниченная жесткими рамками приближений, не в состоянии описать все многообразие реальных процессов. Реальный мир полон эволюционных неравновесных и необратимых процессов, рассмотрение которых выходит за рамки классической термодинамики и является предметом термодинамики неравновесной. Создание основ неравновесной термодинамики связано с именами лауреатов Нобелевской премии Ларса Онсагера (1903 – 1976) (премия по химии 1968 г. «за открытие соотношений взаимности в необратимых процессах, названных его именем») и Ильи Романовича Пригожина (1917 – 2003) (премия по химии 1977 г. «за работы по термодинамике необратимых процессов, особенно за теорию диссипативных структур») [23].

Методы неравновесной термодинамики позволяют распространить положения термодинамики на процессы, происходящие в реальных системах. Возможности этих методов дополняются статистической термодинамикой, позволяющей рассчитывать термодинамические функции состояния на основе данных о свойствах молекул, которые могут быть получены с помощью спектроскопических или других методов.

Неравновесная термодинамика или термодинамика необратимых процессов изучает общие закономерности систем, в которых протекают термодинамически необратимые процессы. К числу неравновесных процессов относятся передача теплоты, диффузия, перенос электрического тока, химические реакции и многие другие.

Ранее подчеркивались существенные ограничения, которые обуславливают протекание равновесных и обратимых процессов, составляющих предмет классической термодинамики. Напомним основные из них: система испытывает со стороны среды бесконечно малые воздействия, в результате которых она проходит ряд последовательных равновесных состояний, при этом совершается максимально возможная полезная работа. Однако в реальных системах эти условия выполняются не строго. Отсюда понятно, что равновесная классическая термодинамика, ограниченная жесткими рамками приближений, не в состоянии описать все многообразие реальных процессов.

Продолжительное время считалось, что классическая термодинамика является наукой, достигшей полного завершения. Но позже стало понятно, что она представляет собой только фундамент для разработки более общей термодинамики неравновесных процессов.

Разработка положений и закономерностей неравновесной термодинамики имеет большой научный и практический интерес.

Основное отличие неравновесной термодинамики от равновесной заключается в следующем. Первое и самое главное отличие связано с тем, что термодинамические параметры системы изменяются во времени. Второе – эти параметры имеют разные значения в различных точках системы, т. е. зависят от координат.

Различают линейную и нелинейную неравновесную термодинамику. Линейная неравновесная термодинамика справедлива при незначительных отклонениях реального процесса от равновесного, а нелинейная – при более существенных.

Основой неравновесной термодинамики являются постулаты, которые не могут быть строго обоснованы в рамках макроскопических представлений и не могут претендовать на широкое обобщение, как начала классической термодинамики.

К числу постулатов неравновесной термодинамики относится соотношение Онсагера, устанавливающее линейную связь между потоком и термодинамической силой.

Рассмотрим предпосылки, существо и значение этого постулата и уясним понятие о потоке и о термодинамической силе. Для этого подчеркнем особенности изменения экстенсивного (аддитивного) параметра (например, массы) в зависимости от изменения интенсивных (температуры, давления, концентрации). Обратимся к примерам. Если в сосуде с газом в каком-либо месте повысить температуру (интенсивный параметр), то в этом месте снизится плотность газа за счет того, что часть его устремится из остального объема системы в то место, где плотность его меньше. При снижении температуры и соответственно увеличении плотности воздуха будет наблюдаться обратный процесс – перемещение газа из места локального повышения плотности в остальной объем системы. Подобный процесс в газовой среде будет иметь место и при локальном изменении давления, а в жидкой среде – при изменении концентрации растворенного вещества.

Во всех рассматриваемых примерах происходит выравнивание интенсивного параметра (температуры, давления, концентрации) за счет изменения экстенсивного (массы).

Таким образом, возникает неравновесное состояние системы, вызванное потоком экстенсивной величины. Причем скорость переноса экстенсивной величины не является бесконечно малой величиной – в этом заключается существенное отличие неравновесного процесса от равновесного.

Следует обратить внимание на понятие «поток» экстенсивной величины, который характеризует неравновесную систему и протекание неравновесного процесса во времени.

К типичным примерам неравновесных процессов следует отнести рассмотренный выше поток газа за счет градиента плотности, а также поток жидкости, вызванный гидростатическим давлением, поток тепла (теплообмен) под действием градиента температур, поток заряженных частиц в электрическом и магнитном полях и т. д. Заметим, что в классической термодинамике понятие

«поток» вообще не фигурирует.

Величина потока экстенсивной величины определяется градиентом интенсивного параметра. В неравновесной термодинамике градиент интенсивного параметра получил название термодинамической силы  $X$ , или просто силы.

Процесс, когда интенсивная величина вызывает направленный в противоположную сторону поток экстенсивной величины, называют перекрестным (обратным).

Итак, термодинамическая сила как градиент интенсивной величины вызывает поток экстенсивной величины. Для всех необратимых процессов согласно представлениям линейной неравновесной термодинамики поток энергии и массы определяется линейными функциями термодинамических сил или градиентов соответствующих потенциалов, например давления, температуры, концентрации и т. д.

В связи с тем, что потоки неоднородны и зависят друг от друга (например, поток массы вызывает поток энергии), величина потока, вызванная каждой из сил, равна

$$I_1 = L_1 X_1, \quad I_2 = L_2 X_2,$$

где  $L_1, L_2$  – коэффициенты, называемые феноменологическими или кинетическими.

В общем виде между  $i$ -м потоком  $I_i$  и силой, которая вызывает этот поток  $X_j$ , существует связь в виде

$$I_i = \sum_{j=1}^{j=k} L_{ij} X_j, \quad (13.1)$$

где  $L_{ij}$  – феноменологические коэффициенты, характеризующие  $i$ -поток и  $j$ -силу ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Соотношения (13.1) называют феноменологическими уравнениями [20]. Диагональные коэффициенты в уравнении (13.1) называют собственными и описывают они «обычные» явления переноса. Если матрица

диагональная ( $L_{ij} = 0$  для всех  $i \neq j$ ), то  $L_{ij} = L_i \delta_{ij}$ , где  $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$ , и

соотношение (13.1) принимает вид  $I_i = L_i X_i$  и совпадает с известными эмпирическими законами переноса. Наличие в системе градиента  $X_j$  вызывает основной процесс переноса и характеризующий его поток  $I_i$ , пропорциональный величине градиента. Так например, существование градиента температуры порождает в качестве основного процесса переноса теплопроводность – перенос тепла, пропорциональный  $grad T$  (закон Фурье), существование градиента плотности частиц вызывает диффузию – перенос массы, пропорциональный  $grad \rho$  (закон Фика), существование градиента электрического потенциала (напряженности поля) порождает электрический ток – перенос заряда, пропорциональный  $grad \phi$  (закон Ома) и т. д. Феноменологические коэффициенты не зависят от потоков и сил, являются функциями параметров состояния и могут быть вычислены с использованием статистических методов в рамках молекулярно-кинетической теории или определены экспериментально.

Условие (13.1) справедливо при малых отклонениях от

термодинамического равновесия, оно означает линейную связь между потоком  $I$  и термодинамической силой  $X$  (отсюда и термин линейная неравновесная термодинамика). Заметим, что в равновесном состоянии и потоки, и термодинамические силы равны нулю [20].

Наряду с «основными», перечисленными выше процессами переноса, существуют и «побочные» процессы, неразрывно связанные с «основными». Например, перенос заряда под действием электрического поля может вызвать одновременно и перенос их кинетической энергии (тепла) и массы (диффузия), причем эти «сопряженные» процессы переноса тоже в первом приближении пропорциональны  $grad\varphi$ . Наоборот, перенос массы под действием градиента плотности или перенос тепла под действием градиента температуры могут вызвать, если речь идет о системе заряженных частиц, одновременно и перенос заряда, и возникновение электродвижущей силы, пропорциональной в этих двух случаях градиенту плотности  $grad\rho$  и градиенту температуры  $gradT$ . При наличии градиента температуры помимо переноса тепла может происходить и перенос массы (термодиффузия) и т. д. Такие «побочные» или «перекрестные» процессы характеризуются недиагональными коэффициентами  $L_{ij}$  – коэффициентами взаимности (следовательно, матрица уже не диагональная!). Часть коэффициентов  $L_{ij}$  может оказаться тождественно равной нулю вследствие

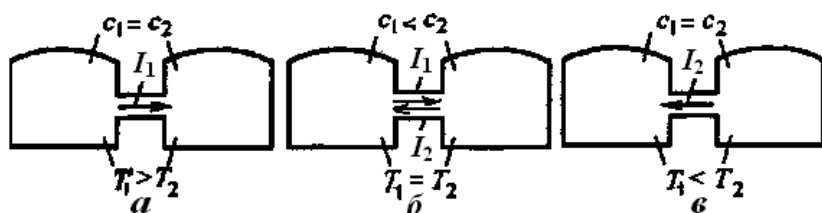


Рис. 13.1. Схема возникновения градиента концентрации (а, б) и градиента температур (б, в)

свойств симметрии рассматриваемой системы. Это значит, что в общем случае компоненты потоков зависят не от всех компонентов термодинамических сил. Это утверждение называют

принципом симметрии Кюри.

В качестве иллюстрации к изложенному выше, рассмотрим систему, в которой поток массы вещества определяется различными двумя термодинамическими силами  $X_1$  и  $X_2$ . Вследствие разности температур  $T_1 > T_2$  (рис. 13.1 а) в смеси возникает диффузионный поток массы вещества  $I_1$  за счет градиента температуры. В результате температуры компонентов выравниваются ( $T_1 = T_2$ ), но возникает градиент концентрации ( $c_1 < c_2$ ) (см. рис. 13.1 б).

Градиент концентрации вещества в системе ( $c_1 < c_2$ ), имеющей одну и ту же температуру ( $T_1 = T_2$ ), в свою очередь вызывает обратный (или перекрестный) поток массы ( $I_2$ ) за счет градиента концентрации ( $c_1 < c_2$ ) (рис. 13.1 б). Через некоторое время в системе возникает другая ситуация, изображенная на рис. 13.1 в. Происходит выравнивание концентраций ( $c_1 = c_2$ ), но теперь температура первой группы частиц меньше, чем второй ( $T_1 < T_2$ ).

Для двух возникающих (рис. 13.1 б) прямого и обратного (перекрестного) потоков с учетом условия (13.1) можно записать

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \quad (13.2)$$

$$I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (13.3)$$



Оба потока появляются одновременно в одной и той же системе, взаимодействуя друг с другом. Это взаимное влияние необратимых процессов учитывают феноменологические коэффициенты  $L_{12}$  и  $L_{21}$ .

Согласно принципу Онсагера, если один поток испытывает воздействие другого, последний тоже подвергается влиянию первого, причем сохраняются постоянными значения феноменологических коэффициентов, т. е.

$$L_{12} = L_{21}. \quad (13.4)$$

Принцип Онсагера справедлив и в общем виде, когда данный поток вызывается любым числом обобщенных сил (см. (13.1)).

$$I_i = \sum_{j=1}^{j=k} L_{ij} X_j, \quad (13.5)$$

а условие (13.4) примет вид

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (13.6)$$

Выражения (13.1) и (13.5) формулируются следующим образом: если поток  $I_i$  соответствует необратимому  $i$ -му процессу и вызван термодинамической силой  $X_j$ , то поток  $I_j$  вызывается силой  $X_i$  с тем же феноменологическим коэффициентом.

Постулат Онсагера, называемый также принципом симметрии феноменологических коэффициентов  $L_{ij}$  и  $L_{ji}$ , или соотношением взаимности, выведен на основе статистической теории. Вывод базируется на особенностях молекулярной динамики системы, которые непосредственно не вытекают из начал термодинамики. В то же время это соотношение касается лишь макроскопических явлений, не требующих рассмотрения молекулярной модели. Подобная двойственность соотношения взаимности (13.5) придает ему характер универсальности, позволяющей связать макросостояние системы с особенностями ее микросостояний.

Итак, основное положение линейной неравновесной термодинамики – это установление связи между различными процессами, в результате – по характеристике одного из них можно предсказать характеристики другого. Всегда возникает перекрестный процесс, обратный первоначальному.

Для пояснения этого еще раз обратимся к рис. 13.1. Разность температур вызывает передачу теплоты путем теплопроводности, которая служит причиной переноса массы  $I_1$ , что в свою очередь вызывает изменение концентрации растворенного вещества. Возникшая разность концентраций (рис. 13.1 б) приводит к обратному (перекрестному) процессу переноса массы  $I_2$  и к изменению температуры (рис. 13.1 в).

Если в течение некоторого промежутка времени разность температур  $\Delta T$  поддерживать постоянной, то поток из одного сосуда в другой будет наблюдаться до тех пор, пока не установится постоянное во времени, т. е.

стационарное состояние. Это состояние отличается от равновесного, поскольку есть разность температур и связанный с ней тепловой поток. Стационарным называют такое состояние открытой системы, когда существует постоянный перепад одного или нескольких параметров системы. Равновесное состояние становится частным случаем стационарного состояния.

По отношению к химическим реакциям закономерности неравновесной термодинамики дают удовлетворительные результаты для состояний, близких к равновесным. Причем роль химической силы выполняет химический потенциал, когда система находится в состоянии равновесия.

Если химический процесс далек от равновесия, линейная зависимость между потоками и силами нарушается, и положения линейной неравновесной термодинамики не могут привести к точным результатам. В этих случаях необходимо обратиться к положениям нелинейной неравновесной термодинамики. Она позволяет распространить положения термодинамики на далекие от равновесия, но способные к самоорганизации, реальные системы, в том числе на биологические объекты.

После обсуждения особенностей неравновесного процесса рассмотрим понятие о неравновесной системе. Согласно постулату Пригожина – одному из постулатов неравновесной термодинамики, особенности неравновесной системы заключаются в следующем: в любой неравновесной системе существуют локальные участки, находящиеся в равновесном состоянии. В классической термодинамике равновесие относится ко всей системе, а в неравновесной – к ее отдельным частям.

Подобный подход означает, что термодинамические функции состояния зависят от координат системы и времени. Напомним, что равновесная термодинамика не учитывает эти зависимости. Важно подчеркнуть, что продолжительность внешнего воздействия  $t_B$  значительно превышает время установления равновесия в отдельных частях системы  $t_C$ , т. е.  $t_B \gg t_C$ .

Жизнедеятельность организмов и процессы в растительном мире обусловлены обменом с окружающей средой, что сопровождается переходом от беспорядка к порядку в результате приема пищи, поглощения кислорода и за счет воды. В то же время в живых организмах и растениях, как и в любой системе, существуют внутренние процессы, сопровождающиеся переходами от порядка к беспорядку.

Эти процессы, отражающие постулат Пригожина, можно выразить при помощи термодинамических функций состояния, к числу которых относится энтропия. Изменение энтропии за время  $d\tau$  для открытых систем, обменивающихся с окружающей средой энергией и массой, представляют в виде

$$dS = dS_0 + dS_B, \quad (13.7)$$

где  $dS_0, dS_B$  – изменения энтропии, вызванные взаимодействием системы с окружающей средой и внутренними процессами.

Поясним условие (13.7) при помощи рис. 13.2 ( $P_0^S$  – негэнтропия – термин, образованный добавлением отрицательной приставки нег– от *negative*, к слову энтропия). Первое слагаемое правой части равенства (13.7)

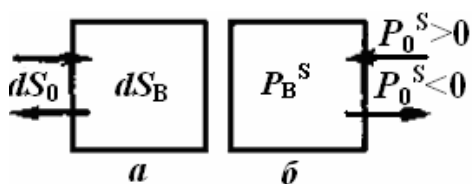


Рис. 13.2. Поток  $dS$  (а) и производство  $P^S$  (б) энтропии в неравновесной системе за счет воздействия окружающей среды ( $dS_0, P_0^S$ ) и внутренних процессов ( $dS_B, P_B^S$ ) (б)

$dS_0$  отражает внешнее изменение энтропии в результате взаимодействия системы с окружающей средой путем поступления вещества и энергии (теплоты) в систему, а также обратного процесса перехода вещества и энергии из системы в окружающую среду. Это слагаемое называется потоком энтропии. Второе слагаемое  $dS_B$  характеризует «внутреннее» изменение энтропии в

результате необратимых процессов внутри самой системы – его называют приращением энтропии.

В равновесном процессе согласно второму началу термодинамики в рамках классической термодинамики для изолированных систем поток энтропии отсутствует, т. е.

$$dS_0 = 0. \quad (13.8)$$

Тогда изменение энтропии определяется лишь ее приращением:

$$dS = dS_B \geq 0. \quad (13.9)$$

Знак равенства относится к равновесному процессу, а знак «больше» – к самопроизвольному. Из условия (13.9) следует, что внутренний вклад в изменение энтропии больше или равен нулю, т. е. не может быть отрицательным.

Основным параметром неравновесной термодинамики является изменение энтропии во времени (подчеркнем еще раз: в классической термодинамике временной фактор не учитывается), именуемое производством энтропии  $P^S$  и определяемое как  $P^S = dS/dt$ . Производство энтропии – центральное понятие неравновесной термодинамики. В соответствии с равенством (13.7) оно равно

$$P^S = P_0^S + P_B^S, \quad \text{или} \quad (13.10)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_0}{dt} + \frac{dS_B}{dt}.$$

Слагаемые правой части равенства (13.10) есть скорость потока энтропии ( $P_0^S = dS_0/dt$ ) и скорость приращения энтропии под действием внутренних процессов ( $P_B^S = dS_B/dt$ ).

Для равновесных процессов в изолированных системах

$$P^S = P_B^S = 0. \quad (13.11)$$

При описании неравновесных процессов в открытых системах производство энтропии выполняет ту же роль, что и энтропия в равновесных процессах в изолированных системах.

Производство энтропии в открытых системах под воздействием окружающей среды может быть как положительным ( $P_0^S > 0$  – приток энтропии), так и отрицательным ( $P_0^S < 0$  – отток энтропии). В последнем случае система способна поглощать отрицательную энтропию – этот процесс характеризуют негэнтропией. Процесс идет от беспорядка к порядку (а не наоборот!), т. е. в диаметрально противоположном направлении по отношению к самопроизвольному процессу в изолированных системах.

Впервые понятие «отрицательной энтропии» предложил в 1943 году австрийский физик Эрвин Шредингер в популярной книге «Что такое жизнь?». В ней он пытался продолжить идеи своего коллеги Нильса Бора о глубокой связи физических и философских законов, согласно которым сформулированный Нильсом Бором принцип дополнительности мог объединить общечеловеческие знания до простого понимания единства мира. Позже американский физик Леон Бриллюэн в своей работе «Научная неопределенность и информация» сократил это выражение до слова негэнтропия и ввел его в таком виде в теорию информации. Эрвин Шредингер объясняет, как живая система экспортирует энтропию, чтобы поддержать свою собственную энтропию на низком уровне. При помощи термина негэнтропия, он мог выразить свою идею кратко: живая система импортирует негэнтропию для самосохранения.

Живой организм непрерывно увеличивает свою энтропию, или, иначе, производит положительную энтропию и, таким образом, приближается к опасному состоянию максимальной энтропии, представляющему собой смерть. Он может избежать этого состояния, то есть оставаться живым, только постоянно извлекая из окружающей его среды отрицательную энтропию. Отрицательная энтропия – это то, чем организм питается. Или, чтобы выразить это менее парадоксально, существенно в метаболизме то, что организму удастся освободиться от всей той энтропии, которую он вынужден производить, пока жив.

Для поддержания стационарного (постоянного во времени) состояния системы отток энтропии (негэнтропия) должен компенсироваться приращением энтропии за счет внутренних процессов, т. е.

$$dS_0 = -dS_B. \quad (13.12)$$

В условиях локального равновесия, согласно Пригожину, производство энтропии в результате необратимых процессов представляется следующим образом:

$$P^S = \frac{dS_B}{dt} = \sum_{i=1}^{i=k} I_i X_i. \quad (13.13)$$

Значение  $I_i$  определяется по формуле (13.1).

Для систем, к которым применимы линейные соотношения (13.13), а также (13.1) и (13.5), Пригожин вывел теорему о минимуме производства энтропии в

системе. Эта теорема формулируется следующим образом: при выполнении соотношений Онсагера производство энтропии в неравновесной системе при заданных внешних ограничениях уменьшается во времени и по достижении системой стационарного состояния достигает минимума. Условие минимума производства энтропии отражает инерцию неравновесной системы и ее устойчивость в стационарном состоянии. Математическая интерпретация этой теоремы выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial(dP_B^S)}{\partial X_i} = 0 \text{ или } \frac{\partial(dP_B^S / dt)}{\partial X_i} = 0. \quad (13.14)$$

Согласно теореме Пригожина производство энтропии является термодинамической функцией неравновесного состояния, подобно термодинамическим функциям состояния равновесной системы, рассматриваемой в классической термодинамике.

Для открытых систем при бесконечно малых изменениях параметров системы производство энтропии как термодинамической функции состояния характеризуется выражением

$$dP^S \leq 0. \quad (13.15)$$

Знак равенства относится к равновесному, а знак «меньше» – к самопроизвольному процессу.

**Таблица 13.1.** Изменение энтропии, энергий Гиббса и Гельмгольца в различных процессах

Система	Термодинамическая функция состояния	Изменения термодинамических функций в различных процессах		
		самопроизвольном	равновесном	несамопроизвольном
Изолированная	Энтропия $S$	$dS > 0$ ( $\Delta S > 0$ )	$dS = 0$ ( $\Delta S = 0$ )	$dS < 0$ ( $\Delta S < 0$ )
Неизолированная				
Изобарно-изотермический процесс	Энергия Гиббса $G$	$dG < 0$ ( $\Delta G < 0$ )	$dG = 0$ ( $\Delta G = 0$ ) $d^2 G > 0$	$dG > 0$ ( $\Delta G > 0$ )
Изохорно-изотермический процесс	Энергия Гельмгольца $F$	$dF < 0$ ( $\Delta F < 0$ )	$dF = 0$ ( $\Delta F = 0$ ) $d^2 F > 0$	$dF > 0$ ( $\Delta F > 0$ )

Для открытых систем вместо условий, перечисленных в табл. 13.1, можно представить ход различных процессов следующим образом:

Процесс	Самопроизвольный	Равновесный
Изменение производства энтропии	$dP^S < 0$	$dP^S = 0$

Производство энтропии в различных процессах изменяется подобно изменениям энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в классической термодинамике (см. рис. 13.3).



Рис. 13.3. Изменение энергии Гиббса (энергии Гельмгольца) в различных процессах

Условие минимума производства энтропии отражает инерционность неравновесной системы в процессе перехода в стационарное состояние.

В заключение следует отметить, что постулаты о линейном соответствии между потоками и термодинамической силой (соотношение взаимности Онсагера) и о локальном равновесии и минимуме производства энтропии Пригожина являются менее общими по сравнению с началами классической термодинамики, так как они имеют не абсолютный (с учетом статистического подхода), а приближенный характер. Подобно подходу, применяемому в классической термодинамике, они относятся к макроскопическому состоянию системы без конкретизации молекулярной структуры вещества.

В общем случае необратимых процессов производство энтропии обусловлено как внутренними превращениями (химические реакции, релаксационные явления), так и явлениями переноса (энергии, электрического заряда и т. д.). Рассмотрим в качестве примера закономерностей необратимых процессов химические реакции и процессы релаксации [17].

Химические реакции являются наиболее простыми из различных естественных процессов, поскольку они не связаны с процессами переноса и рассматриваемые при этом системы можно считать гомогенными и изотропными. Потоки в этом случае направлены к состоянию равновесия и протекают не в пространственных координатах, а в координатах состава системы  $N_i$  (число частиц сорта  $i$ ).

Пусть гомогенная система состоит из  $n$  веществ  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), между которыми могут протекать  $r$  химических реакций  $l$  ( $l = 1, 2, \dots, r$ ). Если  $N_i$  – число частиц сорта  $i$  и  $\nu_{il}$  – стехиометрический коэффициент вещества  $i$  в реакции  $l$ , то изменение за время  $dt$  числа частиц  $d_l N_i$  сорта  $i$  в реакции  $l$  равно:

$$d_l N_i = \nu_{il} I_l dt, \quad (13.16)$$

где

$$I_l = \frac{1}{\nu_{il}} \frac{d_l N_i}{dt} = \frac{d\chi_l}{dt} \quad (13.17)$$

– скорость реакции  $j$ , а дифференциал химической переменной

$$d\chi_l = \frac{d_l N_i}{\nu_{il}} \quad (13.18)$$

определяет «степень развития реакции» и имеет одно и тоже значение и знак для всех веществ, участвующих в реакции. Например, в реакции  $2A + 3B = 4C$  коэффициенты  $\nu_A = -2$ ,  $\nu_B = -3$ ,  $\nu_C = +4$ , следовательно:

$$d\chi = \frac{dN_i}{\nu_i} = -\frac{dN_A}{2} = -\frac{dN_B}{3} = \frac{dN_C}{4}, \quad (\text{см. раздел 8})$$

$$\chi = -\frac{N_A(t) - N_A^0}{2} = -\frac{N_B(t) - N_B^0}{3} = \frac{N_C(t) - N_C^0}{4}.$$

По этой причине величина химической переменной  $\chi_l$  принимается в качестве внутреннего параметра системы и называется степенью полноты реакции  $j$ .

Изменение числа частиц  $i$ -го сорта во всех  $l$  реакциях в закрытой системе, очевидно, равно

$$dN_i = \sum_{l=1}^n d_l N_i = \sum_{i=1}^n \nu_{il} d\chi_l.$$

Поэтому уравнение Гиббса —  $TdS = dU + \delta W - \sum \mu_i dN_i$ , где  $S$ ,  $U$  и  $W$  относятся

к одной частице или единице объема, энтропия, как и при равновесии явно зависит только от термодинамических параметров  $T$ ,  $U$ ,  $\mu$  и лишь через них от времени и координат — при отсутствии процессов переноса и постоянном объеме системы принимает следующий вид:

$$TdS = -\sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^r \mu_i \nu_{il} d\chi_l \quad (13.19)$$

или 
$$TdS = \sum_{l=1}^r A_l d\chi_l, \quad (13.20)$$

где 
$$A_l = -\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_{il} \quad (13.21)$$

назовем химическим сродством реакции  $l$ . В уравнении (13.20)  $S$  — объемная плотность энтропии, которая с массовой плотностью  $s$  связана соотношением  $S = \rho s$ , где  $\rho$  — плотность среды.

Производство энтропии  $P^S$  в рассматриваемом случае химической реакции в однородной многокомпонентной системе согласно (13.20) и (13.17) равно

$$P^S = \frac{1}{T} \sum_{l=1}^r I_l A_l. \quad (13.22)$$

В случае отдельной реакции в закрытой системе

$$P^S = I \frac{A}{T}. \quad (13.23)$$

При реакции вблизи состояния равновесия в соответствии с линейной зависимостью потоков от сил  $I_i = \sum_{j=1}^k L_{ij} X_j$  имеем

$$I = L \frac{A}{T} \quad \text{или} \quad \frac{d\chi}{dt} = L \frac{A}{T}. \quad (13.24)$$

Сродство  $A_l = -\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_{il}$  при равновесии равно нулю, а вблизи равновесия определяется значением параметра  $\chi$ , характеризующего степень полноты

реакции. Разлагая  $A$  в ряд вблизи точки равновесия  $\bar{\chi}$  и ограничиваясь первым членом разложения, получаем:

$$A = \frac{\partial A}{\partial \chi} (\chi - \bar{\chi})$$

и

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{L}{T} \frac{\partial A}{\partial \chi} (\chi - \bar{\chi}), \quad (13.25)$$

где частная производная берется при соответствующих условиях установления равновесия ( $T = const$ ,  $p = const$  и т. д.) и имеет, отрицательный знак ( $A$  уменьшается с ростом  $\chi$ ). Вводя время релаксации

$$\tau = -\frac{T}{L(\partial A / \partial \chi)}, \quad (13.26)$$

Можно показать, что

$$\chi = \bar{\chi} + ce^{-t/\tau}, \quad (13.27)$$

откуда видно, что вблизи равновесия реакцию можно считать процессом релаксации, при котором переменная  $\chi$  стремится по экспоненциальному закону к своему равновесному значению ( $L$  – матрица в выражении  $I = LX$ ,  $L$  – кинетический коэффициент).

При нескольких реакциях система характеризуется спектром времен релаксации.

Этот результат показывает, что с точки зрения термодинамики необратимых процессов химические реакции тесно связаны с процессами, обусловленными релаксацией внутренних параметров системы. Например, объемная релаксация системы при постоянных температуре и давлении определяется выражением

$$V - V_0 = ce^{-t/\tau}, \quad (13.28)$$

где  $V_0$  – равновесное значение объема,  $c$  – постоянная (начальное значение разности  $V - V_0$ ). Таким же выражением определяется температурная релаксация при постоянных давлении и объеме и релаксация давления при постоянных температуре и объеме. Соотношение (13.28) показывает, как можно найти время релаксации  $\tau$  экспериментально.

### 13.1. Основные уравнения неравновесной химической термодинамики

В неравновесной термодинамике уравнения, описывающие динамику макроскопических потоков в неоднородной среде, представляют собой дифференциальные уравнения в частных производных и имеют смысл законов сохранения.

Закон сохранения массы  $k$ -го компонента  $n$ -компонентной системы имеет вид [24]:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\text{div} \rho_k \vec{V}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} M_k \nu_j, \quad (13.29)$$

при этом



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \vec{V}, \quad \rho \vec{V} = \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{V}_k. \quad (13.30)$$

Кроме того, необходимо добавить стехиометрическое уравнение [8.1] реакции типа  $j$ , заменив символ химического элемента  $A$  на молекулярный вес  $M$ :

$$\sum_{k=1}^n \nu_{kj} M_k = 0. \quad (13.31)$$

В уравнениях (13.29) – (13.31)  $\vec{V}$  – скорость центра масс,  $\vec{V}_k$  – скорость  $k$ -компонента,  $\rho$  – плотность смеси,  $\rho_k$  – плотность  $k$ -компонента в смеси,  $\nu_j$  – скорость  $j$ -химической реакции,  $M_k$  – молекулярный вес  $k$ -компонента,  $\nu_{kj}$  – стехиометрический коэффициент  $k$ -компонента в реакции  $j$ .

Вводя плотность диффузионного потока массы  $k$ -компонента в виде

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{V}_k - \vec{V}), \quad (13.32)$$

относительную концентрацию (разность  $(\vec{V}_k - \vec{V})$  определяет диффузионную скорость компонента  $k$ )

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho}. \quad (13.33)$$

и переходя в систему центра масс, можно подучить из (13.29) следующее уравнение:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} M_k \nu_j. \quad (13.34)$$

Это уравнение необходимо дополнить уравнением баланса полной (кинетической, потенциальной и внутренней) энергии в каждой точке неоднородной среды.

Исходным уравнением является уравнение движения в тензорной форме

$$\rho \frac{d\vec{V}}{dt} = -\operatorname{div} \vec{P} + \sum_k \rho_k \vec{F}_k, \quad (13.35)$$

где  $\vec{P}$  – тензор давлений,  $\vec{F}_k$  – внешняя сила, действующая на компонент  $k$ .

Для консервативных внешних сил

$$\vec{F}_k = -\nabla \bar{\phi}_k, \quad \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} = 0 \quad (13.36)$$

( $\bar{\phi}_k$  – потенциальная энергия единицы массы) уравнение баланса кинетической энергии движения центра масс и потенциальной энергии можно получить, умножая обе части уравнения движения (13.35) на скорость  $\vec{V}$ :

$$\frac{1}{2} \rho \frac{d\vec{V}^2}{dt} = -\operatorname{div}(\vec{P} \cdot \vec{V}) + \vec{P} : \operatorname{grad} \vec{V} + \sum_k \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{V}, \quad (13.37)$$

где

$$\vec{P} : \operatorname{grad} \vec{V} = \sum_{\alpha, \beta} P_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} v_\alpha = \sum_{\alpha, \beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} v_\alpha \quad (13.38)$$

– скалярное произведение тензоров,  $\vec{P} \cdot \vec{V}$  – внутреннее произведение тензоров.

Последнее равенство предполагает симметричность тензора давлений.

Перепишем уравнение движения (13.37) с учетом уравнения баланса для любой величины  $\bar{a}$ , характеризующей физическое свойство неоднородной среды в расчете на единицу массы вещества

$$\rho \frac{d\bar{a}}{dt} = \frac{\partial(d\rho)}{\partial t} + \text{div } \bar{a} \rho \vec{V}. \quad (13.39)$$

В результате получим уравнение в виде

$$\frac{\partial \frac{1}{2} \rho v^2}{\partial t} = -\text{div} \left( \frac{1}{2} \rho \vec{V}^2 \vec{V} + \vec{P} \cdot \vec{V} \right) + \vec{P} : \text{grad} \vec{V} + \sum_k \rho_k \vec{F} \cdot \vec{V}. \quad (13.40)$$

Выражение для плотности потенциальной энергии смеси с учетом того, что в соответствии с уравнениями (13.35) и (13.36) потенциал  $\bar{\phi}_k$  относится к единице массы компонента  $k$ , принимает следующий вид:

$$\rho \bar{\phi} = \sum_k \rho_k \bar{\phi}_k. \quad (13.41)$$

Используя (13.29), (13.32) и (13.36), получим, что

$$\frac{\partial \rho \bar{\phi}}{\partial t} = -\text{div}(\rho \bar{\phi} \vec{V} + \sum_k \bar{\phi}_k \vec{J}_k) - \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{V} - \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \sum_k \sum_j \bar{\phi}_k v_{kj} M_k v_j. \quad (13.42)$$

Последний член в правой части уравнения часто обращается в ноль, так как наиболее существенным свойством, определяющим величину  $\bar{\phi}_k$ , обычно является заряд, который сохраняется при химической реакции. Тогда

$$\sum_l \bar{\phi}_k v_{kl} M_k = 0, \quad (13.43)$$

Путем сложения уравнений (13.40) и (13.42) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho \left( \frac{1}{2} v^2 + \bar{\phi} \right)}{\partial t} = & -\text{div} \left[ \rho \left( \frac{1}{2} v^2 + \bar{\phi} \right) \vec{V} + \vec{P} \cdot \vec{V} + \sum_k \bar{\phi}_k \vec{J}_k \right] + \vec{P} : \text{grad} \vec{V} - \sum_k \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k + \\ & + \vec{P} : \text{grad} \vec{V} - \sum_k \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k. \end{aligned} \quad (13.44)$$

Дифференциальное уравнение баланса полной энергии, включая и внутреннюю энергию смеси, специфически связанную с кинетической энергией молекул и энергией межмолекулярного взаимодействия имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho \bar{e}}{\partial t} = -\text{div} \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k, \quad (13.45)$$

$$\text{где} \quad \bar{e} = \frac{1}{2} v^2 + \bar{\phi} + \bar{u}, \quad (13.46)$$

а  $\bar{u}$  – удельная внутренняя энергия.

Поток определяется как

$$\vec{J}_e = \rho \bar{e} \vec{V} + \vec{P} \cdot \vec{V} + \sum_k \bar{\phi}_k \vec{J}_k + \vec{J}_q, \quad (13.47)$$

где  $\vec{P} \cdot \vec{V}$  – поток энергии, обусловленный механической работой, включая и силы трения, представляет собой внутреннее произведение тензора  $\vec{P}$  и вектора  $\vec{V}$ . Последнюю формулу (13.47) удобно рассматривать как определение потока тепла

$\vec{J}_q$ .

Вычитая уравнение (13.44) из (13.45) с учетом (13.46) и (13.47), можно получить следующее уравнение баланса внутренней энергии:

$$\frac{\partial \rho \bar{u}}{\partial t} = -\text{div}(\rho \bar{u} \vec{V} + \vec{J}_q) - \vec{P} : \text{grad} \vec{V} + \sum_k \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k. \quad (13.48)$$

Для текучих сред (в частности для газообразной фазы), представляя тензор  $\vec{P}$  в виде суммы гидростатического (скалярного) давления и тензора вязких напряжений  $\vec{\Pi}$ , имеем

$$\vec{P} = p \vec{U} + \vec{\Pi}, \quad (13.49)$$

где  $\vec{U}$  – единичный тензор.

Используя (13.44) и (13.39) запишем уравнение (13.48) в виде, близком по форме к выражению первого закона термодинамики:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\bar{u}}{dt} &= -\text{div} \vec{J}_q - \rho \text{div} \vec{V} - \vec{\Pi} : \text{grad} \vec{V} + \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k = \\ &= \rho \frac{dq}{dt} - \rho \text{div} \vec{V} - \vec{\Pi} : \text{grad} \vec{V} + \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k, \end{aligned} \quad (13.50)$$

где  $\frac{dq}{dt}$  – скорость изменения удельной теплоты с учетом движения центра масс.

Поскольку  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \rho \vec{V}$  (см. 13.30), из (13.50) можно получить дифференциальное уравнение баланса – первый закон термодинамики:

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{d\bar{v}}{dt} - \bar{v} \vec{\Pi} : \text{grad} \vec{V} + \bar{v} \sum_k \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k \quad (13.51)$$

( $\bar{v}$  – удельный объем).

(Примечание – 1-й закон термодинамики (получен опытным путем) ([20]) ( $\delta Q = dU + PdV$ ) – подводимое извне количество теплоты идет на увеличение внутренней энергии и совершение системой работы  $PdV$  против внешних сил. (или  $H = U + PV$ ).)

Уравнения (13.34) и (13.51) необходимо дополнить уравнением баланса энтропии, которое является основным уравнением неравновесной термодинамики текучих сред. Оно может быть получено из уравнения (13.51) и соотношения Гиббса

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = T \frac{d\bar{s}}{dt} - p \frac{d\bar{v}}{dt} + \sum_{k=1}^{n-1} (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_n) \frac{dc_k}{dt} \quad (13.52)$$

( $\bar{s}$  – удельная энтропия смеси,  $\bar{\mu}_k$  – удельный химический потенциал компонента  $k$ ) и будет иметь вид:

$$\rho \frac{d\bar{s}}{dt} = -\frac{\text{div} \vec{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \vec{\Pi} : \text{grad} \vec{V} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k \text{div} \vec{J}_k + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r \nu_j A_j, \quad (13.53)$$

где  $A_j$  – химическое сродство для реакции типа  $j$ :

$$A_j = -\sum_{k=1}^r \nu_{kj} M_k \bar{\mu}_k. \quad (13.54)$$

Уравнение (13-53) удобно записать в виде

$$\rho \frac{d\bar{s}}{dt} = -\text{div} \vec{J}_s + \sigma. \quad (13.55)$$

В этом уравнении функция

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} (\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \bar{\mu}_k \vec{J}_k) \quad (13.56)$$

представляет собой поток энтропии, а величина

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \nabla T - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left( \nabla \frac{\bar{\mu}_k}{T} - \frac{\vec{F}_k}{T} \right) - \frac{1}{T} \vec{\Pi} : \text{grad} \vec{V} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r v_j A_j \quad (13.57)$$

является локальным производством энтропии и может быть, согласно (13.57), представлена в виде общей билинейной формы

$$\sigma = \sum_i J_i X_i, \quad (13.58)$$

где обобщенные силы  $X_i$  сопряжены с потоками  $J_i$ , явный вид которых задан уравнением (13.57).

Экспериментально установлено, что для целого ряда необратимых процессов перенос физических величин пропорционален первой степени градиентов от соответствующих переменных, т. е.

$$\vec{J} = \sum_k L_{ik} \vec{X}_k. \quad (13.59)$$

Коэффициенты  $L_{ik}$  при этом являются функциями независимых термодинамических аргументов, а значит, для неоднородных систем – функциями пространственных координат.

С другой стороны, быстропротекающие процессы переноса, как и большинство химических реакций, характеризуются потоками с нелинейной зависимостью от термодинамических сил, что существенно усложняет задачу решения совокупности уравнений баланса масс, энергии и энтропии.

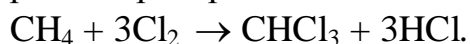
## 14. Химическая кинетика.

### Скорость химической реакции. Кинетический порядок реакции. Правило Вант-Гоффа. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса

Из опыта хорошо известно, что химические реакции различных веществ протекают с разными скоростями. Одни реакции происходят за весьма малые времена (взрывоподобно!), вторые – за несколько десятков минут, третьи – начинаются медленно, а затем ускоряются. Химическая кинетика изучает законы протекания химических реакций во времени, другими словами – поведение скорости реакции и ее зависимость от различных факторов (концентрации реагентов, температуры, давления, наличия примесей, природы реагирующих веществ и т. д.), а также механизмы этих реакций. Изучение кинетики химических процессов дает возможность глубже понять их механизмы и как ими можно управлять. Различают кинетику гомогенных и гетерогенных реакций.

Химические реакции разделяют по признаку молекулярности и по порядку реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно взаимодействующих в элементарном акте химического превращения. Примером мономолекулярных реакций могут служить процессы радиоактивного распада атомов, диссоциации молекулы водорода и пр.:  $H_2 \rightarrow H + H$ , в общем виде  $AB \rightarrow A + B$ . Бимолекулярные реакции описываются уравнениями типа  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ,  $A + B \rightarrow AB$  или  $C + D$ , тримолекулярные реакции –  $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ ,  $2A + B \rightarrow C + D$ . Элементарные процессы взаимодействия более трех частиц неизвестны, так как одновременное столкновение трех частиц маловероятно. Сложные процессы могут характеризоваться большими значениями молекулярности. Следует заметить, что в сложных процессах, многостадийных, могут принимать участие и более трех частиц.

В качестве иллюстрации к определению предмета химической кинетики рассмотрим реакцию химического взаимодействия метана с хлором:



Из термодинамики известно, что эта реакция будет идти до полного превращения метана  $CH_4$  и хлора  $Cl_2$  в хлороформ  $CHCl_3$  и соляную кислоту  $HCl$ . Но термодинамика не позволяет ответить на вопрос – почему этот процесс происходит в темноте медленно, а на свету очень быстро, как быстро можно достичь равновесия. В уравнениях равновесной химической термодинамики не присутствует время и, соответственно, скорость реакции. Химическая кинетика позволяет понять механизм этой реакции, выяснить, какова будет скорость этой реакции и какие факторы будут ее определять. Для образования  $CHCl_3$  и  $HCl$  необходимо, прежде всего, имеющиеся связи в молекулах метана и хлора разорвать. Затем должны образоваться новые связи в новых молекулах – хлороформа и соляной кислоты. Необходимо знать те элементарные процессы, которые и будут определять эти превращения. В общем случае этот вопрос достаточно сложен, не всегда может быть разрешен положительно. Химическая кинетика дает одно из решений проблемы, один из ответов на вопрос – как протекает химическое взаимодействие веществ?

Определим само понятие «скорость химической реакции». Что понимают под «скоростью химической реакции»?

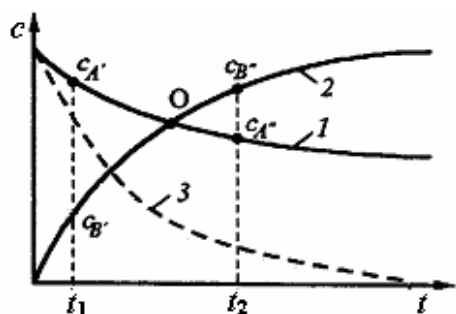


Рис. 14.1. Изменение концентрации реагентов (1) и продуктов (2) реакции во времени для обратимой (1,2) и кинетическая кривая для необратимой (3) реакций

Средняя скорость химической реакции в данном интервале времени и при определенной температуре равна изменению концентрации одного из реагентов (молекулы, вступающей в реакцию) или одного из продуктов (молекул, образующихся в результате взаимодействия) в единицу времени. Концентрация определяется числом молей в единице объема. Воспользовавшись графиком зависимости концентрации реагентов  $c_A$  и продуктов  $c_B$  реакции от времени (так называемые кинетические кривые, рис. 14.1), построенным по результатам измерений (например, с помощью метода отбора проб в различные моменты времени), среднюю скорость

реакции  $\nu$  в интервале времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  можно определить как  $\nu = \frac{c_{B'} - c_{B''}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ . На рисунке приведены кинетические кривые для обратимых

(1,2) и необратимых (3) реакций. В случае обратимых реакций пересечение кривых 1 и 2 наблюдается в момент времени, когда концентрации реагентов и продуктов реакции равны (точка О). Если, например, за время  $\Delta t = 5$  мин концентрация изменяется от 0,15 моль/л до 0,25 моль/л, то скорость реакции в этом случае будет равна  $\nu = \frac{\Delta c}{\Delta t} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л·мин. Если концентрация

веществ измеряется в г/см<sup>3</sup>, то размерность скорости химической реакции – г/см<sup>3</sup>·мин. В случае, когда скорость химической реакции определяется по изменению концентрации реагентов, то выражение для скорости принято записывать так:  $\nu = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$  (скорость величина всегда положительная).

Очевидно, что средняя скорость неодинакова в интервале времени  $\Delta t$ . Мгновенная скорость может быть вычислена как  $\nu = \frac{dc}{dt}$ . В момент времени  $t$  она равна тангенсу угла наклона кривой  $c = f(t)$ , т. е.  $\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha$ .

О скорости реакции можно также судить по изменению давления, электропроводности, окраски смеси реагентов и другим внешним факторам.

Еще в 60-х годах XIX века Н. Н. Бекетов, Гульдберг и Ваге показали, что скорость реакции, протекающей в гомогенной среде, прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в различных степенях [11]. Будем исходить из определения равновесного состояния в термодинамике (в условиях равновесия скорости прямой и обратной реакций равны). Для реакции  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$  скорости прямой и обратной

реакций выражаются следующим образом:

$$\nu_1 = k_1[A]^a[B]^b\dots \text{ и } \nu_2 = k_2[C]^c[D]^d\dots, \quad \text{где}$$

$[A], [B], [C], [D]$  – молярные концентрации

соответствующих веществ,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей прямой и обратной реакций. Понимается, что константы скоростей реакций зависят от температуры, природы реагирующих веществ и катализаторов, но не зависят от концентраций реагирующих веществ. Если концентрации веществ положить равными 1 моль/л, то  $k_1 = \nu_1$  и  $k_2 = \nu_2$ . В условиях равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны,  $\nu_1 = \nu_2$ , должны быть

равны и правые части уравнений для скорости:  $k_1[A]^a[B]^b\dots = k_2[C]^c[D]^d\dots$

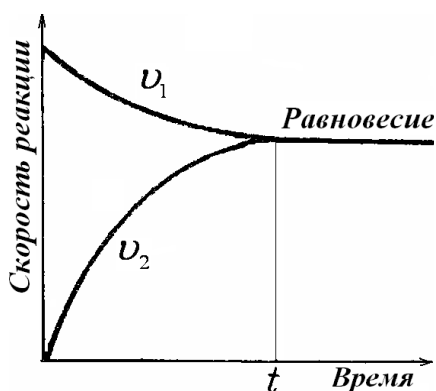


Рис. 14.2. Изменение скорости реакции во времени

Отсюда следует, что  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^c D^d \dots}{A^a B^b \dots}$ . Поскольку отношение  $\frac{k_1}{k_2}$  при постоянной температуре неизменно, то обозначив его через  $K_c$ , получим  $K_c = \frac{C^c D^d \dots}{A^a B^b \dots}$ . Это

выражение, как известно, представляет собой закон действующих масс. Правда, в отличие от уравнений для скоростей реакций, в выражении для константы равновесия стоят равновесные (а не текущие, т. е. переменные) концентрации.

На рис. 14.2 показано, как изменяются скорости прямой и обратной реакций во времени, если реакция начинается взаимодействием молекул  $H_2$  и паров  $I_2$  (для определенности будем вести речь о реакции  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ , скорость прямой реакции равна  $v_1 = k_1[H_2] \cdot [I_2]$  и обратной  $v_2 = k_2[HI]^2$ , соответственно). В начальный момент времени скорость прямой реакции  $v_1$  максимальна, затем по мере уменьшения концентраций реагентов она уменьшается. Скорость обратной реакции  $v_2$  с увеличением концентрации продукта возрастает от нуля до максимального значения пока не сравняется с  $v_1$ . Начиная с некоторого момента времени  $t$  наступает состояние равновесия, когда  $v_1 = v_2$ . При этом в каждый момент времени образуется столько же йодистого водорода, сколько и распадается.

Чтобы установить соотношение между скоростью реакции и концентрацией реагентов или продуктов реакции проводят экспериментальные измерения – измеряют скорость реакции как функцию концентраций.

Рассмотрим конкретный пример – взаимодействие бромистого метила и гидроксида калия –  $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$ . Методика кинетического эксперимента заключается в следующем. Сначала измеряют при постоянной концентрации  $[KOH]$  зависимость  $v = f([CH_3Br])$ . Затем при неизменной концентрации  $[CH_3Br]$  измеряют зависимость  $v = f([KOH])$ . В результате измерений было показано, что  $v = k_1[KOH]$  (при удвоении концентрации  $KOH$  в два раза увеличивалась соответственно в два раза и скорость реакции и т. д.). Так как в выражении для скорости концентрация  $KOH$  стоит в первой степени, принято говорить, что по отношению к  $[KOH]$  кинетический порядок реакции равен 1 (это реакция первого порядка по отношению к  $KOH$ ). Экспериментально показано, что зависимость скорости от концентрации бромистого метила также имеет первый кинетический порядок, т. е.  $v = k_2[CH_3Br]$  при  $[KOH] = const$ . Тогда для реакции в целом можно зависимость скорости реакции от концентраций реагентов записать следующим образом:  $v = k [CH_3Br] \cdot [KOH]$ . Таким образом, исследуемая реакция – это реакция в целом является реакцией второго порядка. В выражении для скорости  $k$  – константа скорости химической реакции. В общем случае для реакции типа  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  имеем  $v = k c_A^a c_B^b$ .

Здесь следует заметить, что единица измерения константы скорости  $k$  зависит от единиц, в которых выражены концентрации реагентов и от порядка реакции. Так, если размерность мольных концентраций моль/л, то для реакции первого порядка  $[k]$  – мин<sup>-1</sup>, для реакции второго порядка – л/моль·мин, третьего – л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·мин.

Рассмотрим реакцию  $\text{Cl}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NOCl}$ . Это реакция тримолекулярная, в ней участвуют три молекулы. По результатам экспериментального исследования кинетики этого процесса  $\nu = k_1[\text{Cl}_2]$  и  $V = k_2[\text{NO}]^2$ , откуда  $\nu = k[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$ . Таким образом, эта реакция первого порядка по хлору и второго – по окиси азота. Общий порядок реакции равен трем. И в этом примере молекулярность реакции совпадает с кинетическим порядком.

Реакции третьего порядка достаточно редки (вероятность одновременного столкновения трех частиц мала). Но среди них есть и такие, для которых молекулярность не совпадает с кинетическим порядком. Так реакция  $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$  характеризуется первым порядком по йодистому водороду и первым – по перекиси водорода. Полный кинетический порядок реакции равен двум.

Еще один пример. Экспериментальные исследования показали, что реакция в водном растворе бромида третичного бутила  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{HBr}$  имеет первый по бромиду третичного бутила, но нулевой – по воде (скорость химической реакции не зависит от концентрации воды!). В этом случае общий порядок реакции равен 1 (а реакция бимолекулярная!).

Таким образом, уравнение реакции, устанавливающее пропорции реагентов и продуктов, не определяет характер протекания реакции во времени (или ее механизм). Это является причиной того, что найденный экспериментально кинетический порядок реакции не всегда совпадает с молекулярностью. Однако, знание порядка реакции способствует установлению ее механизма.

Зачастую кинетический порядок реакции не совпадает с молекулярностью реакции [24]. Это несовпадение, очевидно, свидетельствует о сложном механизме реакции. Например, стехиометрический порядок реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  равен 2. Кинетический (действительный) ее порядок равен 3/2. Заметим, что дробный порядок реакции встречается достаточно часто. Наконец, порядок реакции по какому-либо из участвующих в ней реагентов может быть равен нулю или даже отрицательным. Так, скорость окисления ацетилена падает с увеличением концентрации кислорода. Все эти реакции относятся также к числу сложных реакций.

Известно, что некоторые реакции происходят в одну стадию, или, как говорят, характеризуются простым механизмом (это элементарные процессы). Другие проходят в несколько стадий и называются «сложными процессами». *A priori* нельзя заранее предсказать, будет ли процесс превращения иметь тот либо иной характер. Определение порядка реакции позволяет получить первичную информацию о происходящем процессе.

Рассмотрим элементарный процесс. В таком процессе могут участвовать одна, две или три молекулы. Наиболее часто встречающиеся процессы – это процессы с участием двух молекул. В качестве примеров таких процессов можно привести реакцию распада (диссоциации) предварительно активированной молекулы  $\text{N}_2\text{O}_5^* \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$ ,  $\text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$ . В последнем процессе роль молекулы азота сводится к отбору высвобождающейся энергии, которая может привести к распаду молекулы озона:  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ . Приведенные примеры констатируют известный факт – в случае



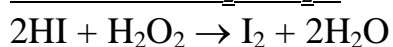
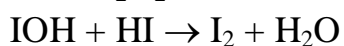
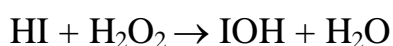
элементарного процесса молекулярность определяется из стехиометрического уравнения.

Как связать молекулярность реакции с ее кинетическим порядком?

На примере элементарной реакции покажем, как можно вычислить скорость реакции и показать, что в этом случае кинетический порядок совпадает с молекулярностью. Рассмотрим реакцию распада двух одинаковых молекул (бимолекулярный процесс) на продукты реакции типа  $2A \rightarrow B + C$  (например, реакция термического разложения  $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$ ). Предположим, что измеренный кинетический порядок этой реакции равен  $p$ , т. е.  $\nu = k[A]^p$ . По определению скорость реакции  $\nu$  равна числу молекул, образующихся в единице объема в единицу времени. Если каждая молекула продукта реакции образуется в результате столкновения двух молекул  $A$ , то можно допустить, что скорость реакции пропорциональна частоте столкновений в единице объема  $z$ , т. е. пропорциональна числу столкновений в единице объема в единицу времени:  $\nu = k' z$ , где  $k'$  – константа скорости процесса. Для реагента, состоящего из одинаковых молекул сорта  $A$ , частота столкновений пропорциональна квадрату числа молекул сорта  $A$  в единице объема:  $z = k''[A]^2$ . Так как скорость реакции определяется частотой столкновений, то в этом случае она будет равна  $\nu = k_1[A]^2$ . Видно, что кинетический порядок равен двум и он совпадает с молекулярностью процесса.

Аналогичный результат можно получить для бимолекулярной реакции, в которой участвуют неодинаковые молекулы –  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , поскольку в этом случае скорость реакции  $\nu = k[A][B]$  и общий кинетический порядок должен быть равным двум. Если эта реакция является элементарной, то кинетический порядок совпадает с ее молекулярностью.

Иная ситуация складывается, когда речь идет о реакциях имеющих сложный механизм. Рассмотрим тримолекулярную реакцию между йодистым водородом и перекисью водорода –  $2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$ . Известно, что она происходит в два этапа:



Экспериментально показано, что полный кинетический порядок этой реакции равен двум, первая стадия процесса – медленная, вторая протекает достаточно быстро. Поскольку скорость первой реакции невелика, возможно измерение кинетического порядка, он совпадает с ее молекулярностью и равен двум. Измерение порядка второй стадии процесса затруднительно из-за малого времени процесса.

Многочисленные подобные исследования позволили сделать следующие заключение. Если порядок реакции, найденный экспериментально, не совпадает с молекулярностью, это свидетельствует о том, что данный процесс не является элементарным, а протекает по сложному (многостадийному) механизму. Процесс может включать медленную стадию, молекулярность которой равна измеренному полному кинетическому порядку. В противном случае, когда экспериментально определенный кинетический порядок совпадает с

молекулярностью реакции, можно считать этот процесс элементарным (т. е. простым).

#### 14.1. Зависимость скорости химической реакции от температуры.

##### Уравнение Аррениуса

Вопрос о зависимости скорости реакции от температуры является ключевым в химической кинетике. В конце прошлого века многие исследователи занимались поисками зависимости скорости реакций от температуры. Эксперименты проводились в неравных условиях, с разной точностью измерений, что привело к различным толкованиям зависимости  $k(T)$ . Однако эти усилия не пропали даром: анализ экспериментов позволил в 1885 г. Худу предложить следующую эмпирическую зависимость:

$$k = Ae^{\frac{B}{T}}, \quad (14.1)$$

где  $A$  и  $B$  – константы, характерные для данной реакция. Нужно отметить, что в это же время были намерены и другие зависимости константы скорости от температуры.

В 1889 г. шведский ученый, лауреат Нобелевской премия Сванте Август Аррениус на основе высказанной им гипотезы получил уравнение, которое теперь носит его имя:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (14.2)$$

Здесь  $A$  – константа, зависящая от температуры;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Уравнение Аррениуса (в пренебрежении зависимостью  $A(T)$ ) иногда записывают в следующей форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (14.3)$$

В системе координат  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , уравнение (14.3) графически представляется прямой линией.

Из чего исходил Аррениус при выводе формулы (14.2)? Он считал, что химическое взаимодействие может произойти, если энергия частиц достигает значений, близких к  $E_a$ , и частицы испытывают столкновения. Число столкновений, приводящих к химическому взаимодействию, мало по сравнению с полным числом столкновений. В результате реакция не происходит мгновенно.

Таким образом, теория Аррениуса основана на трех основных допущениях:

- адиабатичность соударений;
- возможность рассмотрения соударений в приближении классической механики (модель упругих столкновений);
- сохранение в процессе химических превращений равновесных распределений (т. е. реакции медленные) [5].

Очевидно, что уравнение Аррениуса имеет ограниченное применение, особенно для систем плазмохимических, так как оно имеет смысл только вблизи равновесия, при малых возмущениях. Многочисленные экспериментальные исследования зависимости  $k(T)$  показали, что уравнение Аррениуса хорошо

описывает кинетику процессов в равновесных системах с температурой  $T \leq 2 \cdot 10^3$  °K.

Уравнение, аналогичное уравнению Аррениуса и устанавливающее зависимость константы скорости реакции от температуры можно получить, если воспользоваться уравнением изохоры химической реакции в виде [25]

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{Q}{RT^2}. \quad (14.4)$$

Поскольку константу химического равновесия можно представить в виде отношения констант скоростей прямой  $k_1$  и обратной  $k_2$  реакций  $K = \frac{k_2}{k_1}$ , то

подставив значение константы равновесия в таком виде в (14.4) получаем

$$\frac{d \ln \frac{k_2}{k_1}}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \text{ откуда } \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Предположим, что теплота реакции  $Q$  равна разности некоторых произвольных величин  $A_2$  и  $A_1$  ( $Q = A_2 - A_1$ ). Тогда предыдущее уравнение можно записать так:  $\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} - \frac{A_1}{RT^2}$ . Это уравнение будет удовлетворяться, если принять, что

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} + C,$$

и  $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} + C$ , но тогда можно положить, что вообще

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2} + C, \quad (14.5)$$

где  $C = \text{const.}$

Это уравнение впервые было получено Вант-Гоффом в 1884 г. (голландский ученый, первый лауреат Нобелевской премии по химии, 1901 г.). На основании опытных данных можно положить, что если  $C = 0$ , тогда уравнение (14.5) принимает следующий вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}. \quad (14.6)$$

После интегрирования имеем:

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + C, \quad (14.7)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования. Из этого уравнения следует, что

$$k = e^{-\frac{A}{RT} + C}. \quad (14.8)$$

Видно, что с точностью до констант это уравнение совпадает с уравнением Аррениуса. Однако, в отличие от уравнения Аррениуса, здесь константы имеют неопределенный физический смысл.

Заметим, что в уравнении Аррениуса зависимость от температуры константы  $A$  перед экспонентой не определена. Этот недостаток устраняется в

теории столкновений.

#### 14.2. Правило Вант-Гоффа

Вант-Гофф экспериментально также показал, что скорости большинства реакций возрастают в  $2 \div 4$  раза при повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$ . При изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2 = T_1 + 10n$  отношение констант скоростей реакции

$$k_2 / k_1 = \gamma^n, \quad (14.9)$$

где  $n = (T_2 - T_1) / 10$ ,  $\gamma = 2 \div 4$  – температурный коэффициент скорости реакции [8]. Отношение скоростей реакции соответственно

$$v_2 / v_1 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (14.10)$$

Если  $\gamma = 2$ ,  $T_2 - T_1 = 100^\circ$ , то  $v_2 = v_1 \cdot 2^{10} = 1024 v_1$ . Другими словами, при увеличении температуры реагентов на  $100^\circ$  скорость реакции возрастает примерно в 1000 раз.

Формулы (14.9) и (14.10) известны в химической кинетике как правило Вант-Гоффа.

#### 15. Теория столкновений в химической кинетике

После «создания» своего кинетического уравнения Аррениус в результате накопления экспериментальных данных в этой области разработал теорию активных столкновений для бимолекулярных реакций [26]. Теория эта основана на кинетической теории газов, на представлении о парных столкновениях. Рассмотрим, например, кинетику реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ . Реакция эта – бимолекулярная, осуществляется за счет парных столкновений молекул водорода и йода. Будем предполагать, что число столкновений молекул  $\nu$  (в  $1 \text{ см}^3$  за 1 сек) определяет скорость данной химической реакции. Число парных столкновений для молекул сорта 1 и 2 может быть вычислено:

$$\nu = 2 \left( \frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} r^2 n_1 n_2, \quad (15.1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молекул сорта 1 и 2 в  $1 \text{ см}^3$ ,  $r$  – сумма радиусов молекул, т. е.

$r = r_1 + r_2$ ,  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  – приведенная масса.

Предположим, что все столкновения молекул приводят к химической реакции, тогда скорость реакции будет равна частоте столкновений  $v = \nu$ . Если  $T = 700^\circ\text{K}$  и реакция проводится при атмосферном давлении, то частота столкновений будет порядка  $10^{28}$  и, скорость реакции должна быть такой, что характерное время ее протекания должно быть  $\sim 10^{-10}$  сек. Однако реально скорость диссоциации молекулы  $\text{HI}$  существенно меньше. Естественно, напрашивается вывод о том, что не каждое столкновение молекул приводит к химической реакции.

Если предположить, что лишь геометрически правильные столкновения будут приводить к химической реакции, то можно для согласования величин

расчетной и измеренной скорости ввести представление о стерическом множителе (факторе) или о так называемой геометрической вероятности  $\sigma$  и скорость реакции в таком случае будет равна  $\nu = \sigma \nu$ . Однако такой подход не объясняет наблюдающуюся сильную зависимость скорости от температуры (частота столкновений слабо зависит от  $T$ , как  $\sqrt{T}$ ). С другой стороны, для согласования экспериментальных и расчетных значений скорости необходимо принять  $\sigma \sim 10^{-15} \div 10^{-16}$ , что представляет собой явно заниженную величину, т. к. стерический множитель не может быть столь малым.

Аррениус сделал важное предположение, согласно которому система реагирующих частиц проходит через некоторое промежуточное состояние, связанное с возникновением так называемых активных (или активированных) частиц, т. е. частиц, имеющих достаточную для осуществления элементарного акта химического взаимодействия энергию. Такие активные частицы будут образовываться в результате столкновений из молекул «нормальных». При этом предполагается, что только активные молекулы будут участвовать в реакции. Превращение молекул в «активные» происходит со значительно большей скоростью, чем превращение активированных молекул в продукты реакции. Поэтому в течение всего процесса сохраняется равновесие между активированными и неактивированными молекулами. Такой механизм взаимодействия составляет основу современных представлений о химических превращениях в физической химии.

Для того чтобы химическая реакция произошла, необходимо, чтобы энергия относительного движения по линии столкновения превышала некоторую критическую величину – энергию активации в расчете на один моль. Следовательно, в формуле для частоты столкновений следует учитывать только те молекулы, которые обладают энергией равной или большей  $E_a$  – энергии активации. Это можно сделать, вводя в формулу больцмановский множитель

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . Тогда число активных столкновений в  $1 \text{ см}^3$  за 1 сек будет равно

$$\nu_a = 2\sigma \sqrt{\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)} r^2 n_1 n_2 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (15.2)$$

В предположении, что скорость химической реакции определяется числом активных столкновений в  $1 \text{ см}^3$  за 1 сек мы можем записать выражение для скорости в виде

$$\nu = 2\sigma \sqrt{\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)} r^2 n_1 n_2 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (15.3)$$

Так как для бимолекулярных реакций  $\nu = k c_1 c_2$  или  $\nu = k n_1 n_2$  в случае измерения концентрации в виде числа молекул в  $1 \text{ см}^3$ , из сравнения (15.3) с уравнением Аррениуса (14.2) следует, что в (15.3) роль константы скорости играет следующее выражение:

$$k = 2\sigma r^2 \sqrt{\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (15.4)$$

Это выражение для константы скорости отличается от формулы Аррениуса (13.2) видом предэкспоненциального множителя. Видно, что он действительно зависит от температуры и зависимость эта имеет вид  $\sim \sqrt{T}$ . Если выражение (15.4) прологарифмировать, то получим

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + \ln B, \quad (15.5)$$

где  $B$  – постоянная величина, включающая  $r, k, \mu, \sigma$ . Тогда уравнение (15.4) в дифференциальной форме принимает следующий вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a + \frac{1}{2} RT}{RT^2}. \quad (15.6)$$

Сравнение (15.4) и (15.6) с формулой Аррениуса показывает, что теория столкновений в общем удовлетворительно описывает зависимость константы скорости от температуры, поскольку величина  $\ln T$  сравнительно слабо зависит от  $T$ . Отметим, что величина  $\exp(-E_a/RT)$ , как правило, мала, что указывает на небольшую долю числа столкновений, которые приводят к химической реакции. Так, например, для реакции диссоциации HI  $E_a = 45,9$  ккал/моль и при  $T = 500$  °K  $\exp(-E_a/RT) = 10^{-20}$ . С увеличением температуры доля активных столкновений быстро нарастает и при  $T = 1000$  °K  $\exp(-E_a/RT) = 10^{-10}$  (при росте температуре на 500 °K доля активных столкновений увеличивается на десять порядков!).

Сопоставление вычисленной величины константы скорости по формуле (15.4) со значением, определяемым из эксперимента дает достаточно хорошее совпадение ( $\sigma \sim 1$ ) по крайней мере для большого числа бимолекулярных реакций. Однако известны случаи, когда измеренные скорости реакций были намного меньше вычисляемых с помощью уравнения (15.4). В таких ситуациях приходилось для согласования данных вводить дополнительно стерический множитель  $\sigma \approx 10^{-8}$ . Это наблюдается при так называемых «медленных» реакциях в растворах. Другими словами, теория столкновений не может объяснить ряд очень медленно протекающих реакций. Это связано, по-видимому, с упрощенным подходом к описанию кинетики этих реакций, так как столкновения рассматриваются с позиций классической механики, при этом не учитываются внутренние степени свободы молекул.

Теория столкновений была распространена и на мономолекулярные реакции, формальным признаком которых является, прежде всего, тот факт, что они подчиняются кинетическому уравнению первого порядка. Однако это не означает, что мономолекулярная реакция является реакцией элементарной. Обычно это реакции сложные, многостадийные, а среди этих стадий находится медленная, определяющая кинетику процесса в целом, мономолекулярная реакция.

К настоящему времени известен не один десяток гомогенных реакций первого порядка. Это, как правило, реакции распада (диссоциации) сложных молекул, реакции изомеризации.

Впервые объяснение мономолекулярных реакций с точки зрения теории столкновений было предложено Линдеманом.

Модель Линдемана основана на предположении о том, что активация молекул происходит в результате парных столкновений. Однако, число таких столкновений пропорционально  $n^2$  и, следовательно, такая реакция должна быть реакцией второго порядка. Для выхода из этого положения, Линдеман предложил такой механизм реакции, при котором в определенных условиях число активных молекул не зависит непосредственно от числа столкновений.

Рассмотрим мономолекулярную реакцию типа  $A \rightleftharpoons B$  и представим ее механизм в виде трехстадийного процесса:



Роль «третьей» частицы  $M$  могут выполнять молекулы реагента  $A$ , молекулы продукта  $B$  или молекулы газа-примеси.

Первая реакция – это процесс активации молекулы  $A$ . Как мы видим – эта реакция бимолекулярная. Принято считать, что процесс активации состоит в переходе поступательной энергии молекулы во внутреннюю, колебательную энергию молекулы. Активированная молекула  $A^*$  представляет собой некое промежуточное состояние. Второй процесс также бимолекулярный, эта реакция уравнивает первую. Наконец третий процесс – это собственно мономолекулярная реакция.

Тримолекулярные реакции также сводятся к двум бимолекулярным процессам.

## 16. Теория переходного состояния.

Химическая реакция или любой другой молекулярный процесс, протекающий во времени (диффузия, например), заключается в изменении расстояний между атомами или молекулами (в процессе столкновений). При этом система взаимодействующих частиц, отвечающая начальному состоянию, проходит через некоторое промежуточное состояние, которое получило название – активный (активированный) комплекс или переходное состояние [26]. Так как это состояние характеризуется повышенной по сравнению с начальным состоянием энергией, то в итоге активный комплекс переходит в конечное состояние. Этот процесс на примере взаимодействия двухатомной молекулы типа  $AB$  и атома  $C$  можно отобразить следующим образом:  $AB + C \rightleftharpoons C \dots A \dots B$



Рис. 16.1. Состояние «активный комплекс»

$\rightleftharpoons AC + B$  (или реакции  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$  (см. рис. 16.1)). В реакции диссоциации йодистого водорода такой активированный комплекс образуется благодаря перегруппировке связей между атомами водорода и йода.

В теории переходного состояния принимается, что исходные вещества находятся в равновесии с активированным комплексом. Равновесие это рассчитывается с использованием методов статистической термодинамики.

Переходное состояние или активный комплекс рассматривается как обычная молекула, которую можно описывать термодинамическими параметрами. Отличие заключается в том, что, кроме обычных трех степеней свободы поступательного движения, активный комплекс имеет степень свободы внутреннего колебательного движения, связанную с движением вдоль пути (координаты) реакции.

Иными словами, одна внутренняя степень свободы колебательного движения активного комплекса переходит в степень свободы внутреннего поступательного движения вдоль координаты реакции.

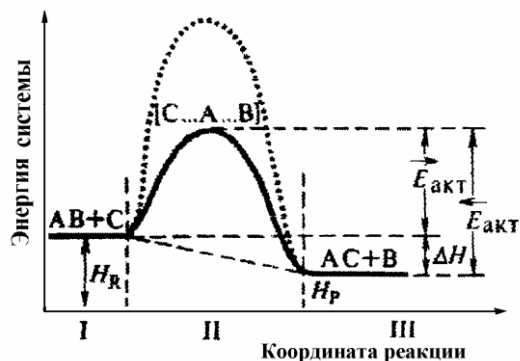


Рис.16.2. График изменения энергии системы при химической реакции. I – начальное состояние, II – промежуточное, III – конечное

Вместе с тем переходное состояние есть некоторое промежуточное соединение, так как ему соответствует максимальная энергия по пути реакции, и, следовательно, оно неустойчиво и должно переходить в продукты реакции. С точки зрения энергетических затрат переход системы из начального состояния  $AB + C$  в конечное  $AC + B$  через состояние активного комплекса  $[C...A...B]$  изображен на рис. 16.2. Для перехода в конечное состояние система должна преодолеть энергетический барьер

(область II), равный по величине энергии активации. Если образование активного комплекса невозможно, то  $E_a$  имеет большие значения (на рисунке эта ситуация изображена точечной кривой). Для реакции  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  энергия активации составляет 168 кДж/моль, эта энергия необходима для образования активного комплекса. Если бы реакция проходила без образования активного комплекса (другими словами, реакция была бы одностадийной), то затраты энергии на перестройку связей составили бы 571 кДж/моль, т. е. больше в 3 – 4 раза.

Если в химической реакции участвуют ионы, то из-за сильного их электростатического взаимодействия энергия активации в таких реакциях мала, процесс проходит без дополнительных затрат энергии, поскольку система не проходит через промежуточное состояние. Путь таких реакций на рисунке изображен пунктирной прямой линией.

В ситуации, изображенной на рисунке энтальпия в начальном состоянии  $H_R$  больше конечной энтальпии  $H_P$ , их разность  $\Delta H = H_P - H_R$  составляет тепловой эффект реакции. Поскольку  $\Delta H < 0$  (система теряет часть тепловой энергии, происходит выделение теплоты), то в данном случае речь идет об экзотермической реакции, при которой  $Q > 0$ .

Теория переходного состояния исходит из того, что скорость химической реакции определяется скоростью прохождения системы через переходное состояние, через энергетический барьер [27]. Для нахождения скорости реакции воспользуемся методом, предложенным Мелвином-Хьюзом. Основой этого метода является предположение о том, что скорость реакции  $v$  пропорциональна (или равна) скорости распада активного комплекса. Комплекс распадается по одной из связей, причем вероятность распада  $w \propto \nu$ , где  $\nu$  – частота колебаний



этой связи. Распад комплекса начинается тогда, когда расстояние между колеблющимися атомами достигает максимума. Кроме этого, скорость реакции пропорциональна концентрации активного комплекса ( $v \propto c_a$ ). Все величины, относящиеся к активному комплексу, будем в дальнейшем отмечать индексом  $a$ .

Определим концентрацию активного комплекса. Для вычисления концентрации  $c_a$  будем исходить из того, что процесс образования активного комплекса обратимый и находится в термодинамическом равновесии с исходными веществами. Представим механизм реакции в следующем виде:



Первый процесс – равновесное образование активного комплекса. Константа химического равновесия может быть вычислена, если воспользоваться законом действующих масс:

$$K_a = \frac{c_a}{c_{AB} \cdot c_C}. \quad (16.2)$$

Процесс второй – это распад активного комплекса, приводящий к образованию конечных продуктов. Скорость распада активного комплекса и определяет скорость химической реакции, т. е.

$$v = \nu \cdot c_a. \quad (16.3)$$

Так как частота колебаний связи  $\nu$  сравнительно мала, это означает, что второй процесс не нарушает равновесия первого.

Подставим в последнее уравнение (16.3) значение концентрации активного комплекса, полученное из (16.2). Имеем

$$v = \nu K_a c_{AB} \cdot c_C. \quad (16.4)$$

Мы уже знаем, как скорость химической реакции связана с концентрациями реагентов уравнением  $v = k \cdot c_{AB} \cdot c_C$ . Из сравнения двух последних формул можно увидеть, что в (16.4) роль константы скорости реакции играет величина

$$k = \nu \cdot K_a. \quad (16.5)$$

Следовательно, задача определения константы скорости реакции по теории переходного состояния сводится к возможности вычисления двух величин –  $\nu$  и  $K_a$ .

Константа равновесия  $K_a$  вычисляется с помощью методов статистической термодинамики через статистические суммы:

$$K_a = \frac{Z_a}{Z_{AB} \cdot Z_C} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (16.6)$$

где  $E_0$  – энергия активации при  $T = 0$ ,  $Z_a$ ,  $Z_{AB}$ ,  $Z_C$  – статистические суммы активного комплекса и реагентов.

Множитель  $e^{-\frac{E_0}{RT}}$  учитывает, что расчет статистических сумм ведется от одного уровня. (Примечание – статистической молекулярной суммой по состояниям называют величину  $Z$ , представляющую собой сумму множителей

Больцмана для всех энергетических состояний молекулы, т. е.  $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$ ,  $E_i$  –

средняя энергия молекулы в состоянии  $i$ .) Полная статистическая сумма для активного комплекса, как и для другой любой молекулы, может быть вычислена, если использовать статистические суммы для отдельных видов движения. Без учета возбуждения электронных уровней и основного состояния, ядерного спина статистическая сумма для активного комплекса может быть вычислена –

$$Z_a = z_{an} \cdot z_{ak} \cdot z_{av}. \quad (16.7)$$

Для линейной  $n$ -атомной молекулы статистическая сумма, связанная с возбуждением колебательных степеней свободы равна

$$z_k = \prod_{i=1}^{3n-6} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1}, \quad (16.8)$$

где  $\nu_i$  – частота колебаний  $i$ -связи,

$3n-6$  – число колебательных степеней свободы  $n$ -атомной нелинейной молекулы (для линейной молекулы, соответственно,  $3n-5$ ).

В число частот  $\nu_i$  входит и частота колебаний связи  $\nu$ , по которой происходит распад комплекса. Статистическая сумма, соответствующая этой частоте равна

$$z_{av} = \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1}. \quad (16.9)$$

Поскольку частота  $\nu$  мала настолько, что  $h\nu \ll kT$ , то используя разложение в ряд по малому параметру  $\frac{h\nu}{kT}$ , получим  $(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \frac{h\nu}{kT})$  значение

$z_{av} \approx \frac{kT}{h\nu}$ . Следовательно, для константы равновесия (16.6) можно записать, выделив одну колебательную степень, связанную с разрываемой связью, так

$$K_a = \frac{Z_a}{Z_{AB} \cdot Z_C} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{\frac{kT}{h\nu} Z'_a}{Z_{AB} \cdot Z_C} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{kT}{h\nu} K'_a, \quad (16.10)$$

где  $Z'_a$  – полная статистическая сумма, учитывающая, что в активном комплексе на одну колебательную степень свободы меньше, чем в обычной молекуле с тем же числом атомов,  $K'_a$  – константа равновесия для активного комплекса при тех же условиях.

Теперь можно для константы скорости записать уравнение в виде  $k = \nu K'_a = \frac{kT}{h} K'_a$  или

$$k = \delta \frac{kT}{h} \frac{Z'_a}{Z_{AB} \cdot Z_C} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (16.11)$$

где  $\delta$  – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения (учитывает тот факт, что не все активные комплексы распадаются на продукты

реакции),  $\delta \leq 1$ . Следовательно, возникает принципиальная возможность вычисления константы скорости. Для этого необходимо вычислить энергию активации и статистические суммы для активного комплекса и реагентов. Возникающие при этом проблемы связаны с неизвестными, как правило, межатомными расстояниями, частотами колебаний связей и другими параметрами активного комплекса, измерить которые из-за неустойчивости его не возможно. Особенно если активный комплекс нелинейный, возникающий при реакциях более сложных молекул.

В качестве иллюстрации применим теорию активного комплекса к описанию бимолекулярных реакций. Вначале сделаем это для реакции взаимодействия двух атомов. Формальность такого подхода очевидна, так как в случае взаимодействия атомов само понятие активного комплекса, строго говоря, не применимо. Поэтому сделаем это исключительно с целью иллюстрации возможностей метода активного комплекса. Будем считать, что идет реакция  $A + B \rightleftharpoons AB$ , где A и B – атомы. Простоты ради положим  $\delta = 1$ . Тогда уравнение (16.11) можно записать в виде

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Z_a' AB}{Z_A \cdot Z_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}.$$

В этой ситуации активный комплекс линейный, по аналогии

с обычной молекулой он будет иметь шесть степеней свободы: ( $3n=6$ ) – три поступательные, две вращательные и одну колебательную. Эта единственная

колебательная степень свободы бает множитель  $\frac{kT}{h}$ . Остаются пять степеней

свободы, для которых запишем статистические суммы в виде ( $V = 1 \text{ м}^3$ )

$$Z_{an}' = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad Z_a'_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}. \quad I = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} r_{AB}^2.$$

Длину связи

положим равной  $r_A + r_B$ . Тогда полная сумма по состояниям будет равна

$$Z_a' = \frac{[2\pi(m_A + m_B)kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}.$$

Для атомов реагентов статистические суммы

будут содержать только члены связанные с поступательным движением (здесь мы пренебрегаем составляющими статсуммы, связанными с ядерным спином и основным состоянием, так как они в большинстве случаев не меняются). Тогда

$$Z_A = \frac{[2\pi m_A kT]^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad Z_B = \frac{[2\pi m_B kT]^{3/2}}{h^3}.$$

В результате константа скорости будет

$$\text{равна} \quad k = \left[ 8\pi kT \left( \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right) \right]^{1/2} r_{AB}^2 e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad \text{или}$$

$$k = r_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.12)$$

Из сравнения с уравнением, полученным в теории столкновений, можно сделать вывод о том, что все, что стоит перед экспонентой есть не что иное, как число столкновений в единице объема в единицу времени при единичной концентрации реагентов. Следовательно,

$$k = \nu_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (16.13)$$

где  $\nu_0 = r_{AB}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2}$ . Мы получили тот же результат, что и в теории столкновений. Заметим, что в реакциях двух атомов на самом деле нет необходимости в преодолении энергетического барьера, поэтому использование такого подхода в этом случае носит чисто иллюстративный характер.

При описании реакций между молекулами получаемые уравнения более сложные. Их можно упростить, если считать, что на каждую степень свободы (колебательную, вращательную, поступательную и др.) приходится определенная составляющая статистической суммы независимо от того, записывается ли эта составляющая для исходных молекул, или для активного комплекса.

Рассмотрим взаимодействие двух нелинейных молекул.  $n$ -атомная молекула имеет три поступательные, три вращательные и  $3n - 6$  колебательных степеней свободы. Если обозначить сумму по составляющим, приходящуюся на одну степень свободы  $z$  с соответствующим индексом, то полную статсумму для  $n$ -атомной молекулы можно представить так:  $Z = z_n^3 z_{вр}^3 z_{кол}^{3n-6}$ . Для активного комплекса число колебательных степеней на одну меньше, чем в обычной молекуле с тем же числом атомов, следовательно  $Z_a' = z_n^3 z_{вр}^3 z_{кол}^{3n-7}$ .

Если применить эти формулы к предыдущему примеру взаимодействия двух атомов, учитывая при этом, что  $z_{aвр} = z_{вр}^2$ , получаем

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z_n^3 z_{вр}^2}{z_n^3 z_n^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{kT}{h} \frac{z_{вр}^2}{z_n^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.14)$$

Опять сравнивая с формулой из теории столкновений, видим, что  $\nu_0 = \frac{kT}{h} \frac{z_{вр}^2}{z_n^3}$ .

Однако теперь, зная  $z_{вр}^2$  и  $z_n^3$ , можно вычислить частоту столкновений  $\nu_0$  и, следовательно, значение константы скорости реакции.

Если рассматривается реакция двух молекул, одна из которых состоит из  $n_1$ , а вторая из  $n_2$  атомов, то в активном комплексе будет  $n_1 + n_2$  атомов и константа скорости  $k = \frac{kT}{h} \frac{z_n^3 z_{вр}^3 z_{кол}^{3(n_1+n_2)-7}}{z_n^3 z_{вр}^3 z_{кол}^{3n_1-6} z_n^3 z_{вр}^3 z_{кол}^{3n_2-6}} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{kT}{h} \frac{z_{кол}^5}{z_n^3 z_{вр}^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}$ . Умножим и разделим на  $z_{вр}^2$ . Тогда

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z_{вр}^2 z_{кол}^5}{z_n^3 z_{вр}^5} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{kT}{h} \frac{z_{вр}^2}{z_n^3} \left( \frac{z_{кол}}{z_{вр}} \right)^5 e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.15)$$

Теперь из сравнения с  $k = \nu_0 \sigma e^{-\frac{E_0}{RT}}$  видим, что роль стерического множителя, который в теории столкновений вводится искусственно, теперь играет величина

$\sigma = \left( \frac{z_{кол}}{z_{вр}} \right)^5$ . При обычных температурах  $z_{кол} \approx 1$ , а  $z_{вр} \approx 10 \div 100$ , тогда  $\sigma \approx 10^{-5} \div 10^{-10}$ , что соответствует экспериментальным данным для многих реакций.

Таким образом, теория активного комплекса не противоречит теории столкновений в тех случаях, когда нет необходимости учитывать внутренние степени свободы (как в рассмотренном примере с атомами). Если происходит реакция с участием сложных молекул с полным набором внутренних степеней свободы, теория активного комплекса трактует их как частицы, имеющие  $n$  внутренних степеней свободы. В соответствии с полученным уравнением для константы скорости появляется множитель, связанный с внутренними степенями свободы. В теории столкновений он вводится искусственно как поправочный, без указания способов его вычисления. Следовательно, теория активного комплекса конкретизирует и более детально рассматривает сам взаимодействия. В этом смысле она является как бы развитием теории столкновений.

### 16.1. Теория переходного состояния мономолекулярных реакций

Механизм мономолекулярного процесса представим в виде  $AB \rightarrow AB_a \rightarrow BA$ . Активация исходной молекулы происходит по бимолекулярному механизму – при парном столкновении молекулы  $AB$  с любой другой частицей, которая не входит в активный комплекс. Таким процессом может быть неупругое столкновение, приводящее к возбуждению молекулы  $AB$ , что характерно для реакций в газовом разряде. Активный комплекс имеет тоже количество атомов, что и молекула, которая перешла в это состояние. Следовательно, его конфигурация не будет сильно отличаться от исходной. Уравнение для константы скорости, как и ранее, можно записать в виде

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Z'_{aAB}}{Z_{AB}} e^{-\frac{E_0}{RT}} (\delta = 1).$$

Статистическая сумма для активного комплекса будет отличаться от суммы по состояниям исходной молекулы только составляющей, связанной с колебательными степенями свободы. Вклад поступательных степеней свободы одинаков и сократится в выражении для константы скорости. Предполагается, что можно считать равными и сократить вращательные суммы по состояниям, что верно, если считать не меняющимся момент инерции при переходе молекулы  $AB$  в состояние активного комплекса. Тогда уравнение для константы скорости перепишем так:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\prod_i^{3n-7} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1}}{\prod_i^{3n-6} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1}} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.16)$$

Если частоты колебаний активного комплекса будут не сильно отличаться от частот колебаний исходной молекулы и соответствующие составляющие произведений в числителе и знаменателе можно сократить, то в результате мы получим для константы скорости

$$k = \frac{kT}{h} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.17)$$

Здесь можно рассмотреть два предельных случая малых и больших частот колебаний связи. Если частота колебаний связи в молекуле АВ достаточно велика, так что  $h\nu \gg kT$ , то

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.18)$$

В экспоненте стоит энергия активации при  $T=0$ . Заменим  $E_0$  на  $A$  – экспериментально полученную энергию активации, которая связана с изменением внутренней энергии при активации молекулы АВ следующим образом:  $A = \Delta U_a + RT$ , откуда  $\Delta U_a = A - RT$ .

При  $T=0$   $\Delta U_a = A_0$ . Тогда  $A_0 = A - RT$  и

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{A-RT}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{A}{RT}} e^{\frac{RT}{RT}} = \frac{kTe}{h} e^{-\frac{A}{RT}}. \quad (16.19)$$

Здесь  $A$  – экспериментально определяемая энергия активации при температуре  $T$ .

Величина  $\frac{kTe}{h}$  при умеренных температурах ( $T \approx 100 \div 300$  °К) порядка  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что согласуется с опытными данными для многих мономолекулярных реакций.

(Примечание:  $\frac{kTe}{h} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot T \cdot 2,7182}{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}} = 0,65 \cdot 10^{11} \cdot T \text{ град}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .)

При  $T = 300$  °К  $\frac{kTe}{h} \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .) Однако существует целый ряд реакций, для которых множитель перед экспонентой, полученный опытным путем, отличается в  $10^{13}$  раз в ту или иную сторону. Отчасти это объясняется теми допущениями, которые были сделаны при выводе уравнения для константы скорости.

При малых частотах, когда  $h\nu \ll kT$ , экспоненту в формуле  $k = \frac{kT}{h} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) e^{-\frac{E_0}{RT}}$  можно разложить в ряд по малому параметру и

ограничиться первыми двумя членами разложения. Тогда выражение для константы скорости принимает следующий вид:

$$k = \nu e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (16.20)$$

Это уравнение формально аналогично уравнению, которое было получено в теории столкновений. Частота колебаний связи обычно порядка  $10^{12} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , поэтому и в этом случае значение множителя перед экспонентой близко к большинству экспериментально полученных.

## **17. Реакции в газовом разряде. Реакции с нетермической активацией.**

### **Определение константы скорости в неравновесной химической кинетике**

На предыдущих лекциях речь шла о влиянии температуры на скорость химических реакций. Отмечалось и то, что скорость химической реакции зависит и от целого ряда других факторов – от механического воздействия, давления, от наличия катализаторов, излучения в различных частотных диапазонах.

В соответствии с уравнением Аррениуса зависимость константы скорости химической реакции от температуры связана с возрастающей активностью реагентов. При воздействии перечисленных выше факторов на реагенты также происходит их активация. Все реакции, в которых активация реагентов осуществляется не путем термического воздействия принято называть реакциями с нетермическим способом активации [27]. В таких реакциях энергия активации поставляется частицам реагентов нетермическими путями – при взаимодействии с электронами или протонами, фотонами или быстрыми элементарными частицами. Подобные реакции, отличающиеся по происхождению активирующих факторов, изучаются в соответствующих разделах химии – фотохимии, радиационной химии, плазмохимии (газовой электрохимии).

Все реакции с нетермическим способом активации имеют ряд общих характерных особенностей, некоторые из которых можно сформулировать следующим образом.

Во-первых, механизм этих реакций, как правило, можно разделить на два процесса. Первичный процесс – образование активированных частиц при воздействии на них активирующего фактора. В качестве активных частиц выступают возбужденные молекулы, атомы, радикалы, ионы. Вторичные процессы – это процессы взаимодействия активированных частиц с другими молекулами или друг с другом, они имеют обычный «термический» характер.

Во-вторых, при нетермической активации, как правило, образуется большее количество активированных частиц по сравнению с реакцией с термической активацией при той же температуре. В результате, активированные молекулы не находятся в термодинамическом равновесии с остальными частицами. При этом концентрации продуктов реакции, как правило, больше равновесных термодинамических. Это означает, что при реакциях с нетермической активацией можно получить сверхравновесный выход продуктов. При нетермических реакциях система реагентов находится как бы в потоке свободной энергии (энергии излучения, электрического поля, быстрых частиц). В силу этого для описания подобных систем становится неприменимой термодинамика обратимых процессов.

В-третьих, скорость реакций с нетермическим способом активации слабо зависит от температуры, другими словами, эти реакции характеризуются малыми значениями энергии активации. Связано это с тем, что поскольку скорость первичного процесса не зависит от температуры, а реакции с участием свободных атомов или радикалов протекают с малыми энергиями активации, процесс в целом слабо зависит от температуры.

Наибольший интерес для нас представляют реакции в газовом разряде или реакции плазмохимические. В зависимости от типа разряда различаются и те химические процессы, которые протекают в плазменной среде. Хорошо известно, что различают несколько отличающихся друг от друга форм самостоятельного газового разряда. Различия эти связаны с плотностью тока и рабочим давлением. Из рисунка видно, что при низких давлениях и малых плотностях тока разряд существует в форме тлеющего. С ростом давления и плотности тока тлеющий разряд переходит в дуговой и т. д.

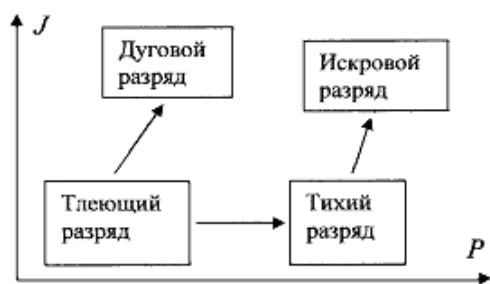


Рис. 17.1. Формы существования газового разряда при различных давлениях рабочего газа  $P$  и плотностях тока  $J$

Основным энергоносителем в плазме газового разряда в силу высокой подвижности является электронный компонент. Так как масса электронов мала по сравнению с массой ионов и других тяжелых частиц (атомов и молекул, радикалов), то максимально возможная доля передаваемой при одиночном столкновении энергии  $\delta \approx 4 \frac{m}{M}$  мала и передача энергии от электронов тяжелым частицам неэффективна. Поэтому средняя энергия электронов существенно превышает энергию тяжелых частиц. Такую плазму называют неизотермической. Примером является плазма тлеющего разряда. В сильноточном электродуговом разряде за счет термической ионизации на электродах плазма изотермична. В изотермической плазме (температура электронов близка температуре тяжелых частиц) выполняется условие термодинамического равновесия. Описание химических процессов, происходящих в такой системе, проводится с использованием законов равновесной термодинамики, выход продуктов реакции также будет равновесным. Такая ситуация реализуется при так называемом плазмоструйном методе получения продуктов плазмохимического процесса, основанном на использовании электродуговых плазмотронов. В неравновесной плазме (неизотермической) можно получить сверхравновесный выход продуктов, что делает такие системы привлекательными с точки зрения их использования в практических целях.

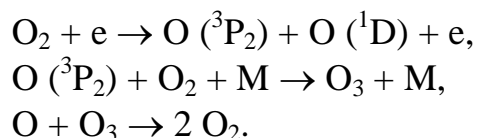
В неизотермической плазме из-за малости сечений возбуждение колебательных и вращательных уровней маловероятно. Поэтому при столкновении электронов с тяжелыми частицами происходит в основном электронное возбуждение молекул. Можно говорить о сходстве механизмов реакций в газовом разряде и реакций под действием фотонов. Однако есть и отличие – в фотохимических реакциях возбуждаются только те электронные уровни, для которых частота излучения совпадает с частотой перехода для электронного уровня, присущего данной молекуле. Другими словами, активация молекул происходит селективно. В газовом разряде кинетическая энергия электронов характеризуется функцией распределения. Молекулы газа будут активироваться с разной вероятностью при условии, что  $E > E_a$ . В результате характерной особенностью реакций в газовом разряде является их



многоканальность, большое число побочных реакций, как следствие активации реагентов по большому числу каналов возбуждения.

Поскольку первичный процесс в газовом разряде состоит из диссоциации молекул при столкновении с электронами, то константа скорости этого процесса есть функция сечения диссоциации  $\sigma(E)$ . Она должна быть связана, очевидно, и с функцией распределения  $f(E)$ , т. е.  $k = F(\sigma(E), f(E))$ . Так как зачастую функция распределения электронов оказывается неравновесной, то определение константы скорости методами равновесной химической термодинамики становится невозможным.

После первичных процессов, как уже отмечалось, в разряде происходят вторичные процессы – обычные термические реакции. Например, механизм образования озона из кислорода в газовом разряде можно представить следующим образом:



На первой стадии процесса происходит электронное возбуждение молекулы кислорода, в результате она диссоциирует на атомы, один из которых находится в возбужденном состоянии  $\text{O} (^1\text{D})$ , а другой в основном –  $\text{O} (^3\text{P}_2)$ . Далее, атом кислорода в основном состоянии при тройном столкновении с молекулой кислорода превращается в озон. Это вторичный процесс. Кроме этого, происходят и другие вторичные процессы, например, разложение озона при столкновении с атомом кислорода. Процесс этот нашел практическое применение.

Следует заметить, что в общем случае в неравновесных газовых разрядах наблюдается целый ряд различных процессов – передача энергии от электрического поля электронам, столкновения, приводящие к атомно-молекулярным превращениям, изменения зарядового состояния частиц [28]. Эта последовательность физических и химических превращений исходных веществ и энергии и составляет механизм плазмохимического процесса, который можно представить в виде трех основных этапов.

1. Передача энергии электрического поля электронам плазмы.
2. Передача энергии электронов нейтральным частицам. Доля передаваемой энергии определяется соотношением масс сталкивающихся частиц. В силу этого энергия идет в основном на возбуждение внутренних степеней свободы атомов и молекул.
3. Собственно химические реакции, сопровождаемые релаксацией возбужденных частиц. Реакции возбужденных частиц могут быть как одностадийными (диссоциация электронно-возбужденных молекул), так и многостадийными, проходящими через ряд последовательных стадий передачи возбуждения. Релаксация возбужденных частиц определяет трансформацию энергии электрического поля в тепловую.

Такое разделение механизма на три стадии весьма условно, поскольку эти процессы могут идти параллельно (химические реакции могут проходить непосредственно через заряженные частицы, само электрическое поле может возникать вследствие разделения зарядов в плазме). Тем не менее, подобный

подход позволяет наглядно представить природу химических процессов в газовом разряде.

Неравновесная химически активная среда состоит из трех основных групп частиц, которые и определяют кинетику плазмохимических процессов. Первая – заряженные частицы, среди которых присутствуют электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы. Особая роль принадлежит электронам, которые выполняют важную функцию, связанную с передачей энергии от электрического поля тяжелым частицам, которые и участвуют в химических превращениях. Вторая группа частиц – частицы возбужденные, среди которых необходимо выделить колебательно- и вращательно-возбужденные молекулы, электронно-возбужденные атомы и молекулы. И, наконец, третья группа – нейтральные частицы в основном состоянии (реагенты и продукты реакций, молекулы промежуточных веществ, свободные атомы и радикалы).

Таким образом, для описания химических реакций в газовом разряде не всегда достаточно знания равновесной химической кинетики. Во многих случаях для описания таких процессов необходимо привлекать неравновесную химическую кинетику [29].

Вначале сформулируем основные особенности систем, химические реакции в которых должны описываться неравновесной химической кинетикой, и для описания которых равновесная химическая кинетика уже не применима.

1. Необходим учет неупругих столкновений.
2. При больших энергиях (температурах) становятся сравнимыми характерные времена физических и химических процессов (например, времена колебательной релаксации (физический процесс) и установления диссоциативного равновесия для кислорода (процесс химический), см. рис. 17.2). Становится невозможным разделение этих процессов, как это обычно делается в равновесной химической кинетике.

В качестве иллюстрации приведем некоторые данные о характерных

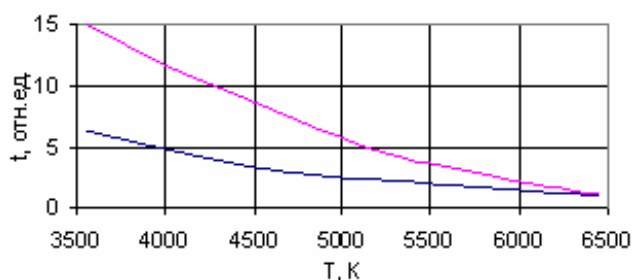


Рис. 17.2. Характерные времена колебательной релаксации (нижняя кривая) и установления диссоциативного равновесия (верхняя кривая) для кислорода

временах ряда процессов в интервале температур  $3 \cdot 10^3 \div 1,5 \cdot 10^4$  К.

– Среднее время молекулярного взаимодействия  $\sim 10^{-14}$  с.

– Среднее время свободного пробега молекул, совпадающее по порядку величины со временем максвеллизации  $\sim 10^{-9}$  с.

– Время вращательной релаксации молекул  $\sim 10^{-9}$  с.

– Время колебательной релаксации молекул  $\sim 10^{-7}$  с.

– Среднее время ожидания эффективного столкновения с пороговой энергией 60 ккал/моль  $\sim 10^{-5}$  с.

3. В неравновесной системе при достаточно больших энергиях нельзя выделить процессы, описываемые физической кинетикой (в отличие от процессов, описываемых химической кинетикой). Если скорость химической реакции превышает частоту соударений с обменом энергией, то происходит отклонение

от равновесных условий. Это приводит к искажению равновесного максвелл-большцмановского распределения частиц по энергии и уменьшению доли его высокоэнергетичной части из-за происходящих реакций. Этот хвост распределения не может быть восполнен за счет столкновений с обменом энергией, поскольку такие столкновения достаточно редки. В большом числе случаев необходимо уже различать поступательную, колебательную, вращательную температуры. Когда отдельные компоненты системы (например, электроны, ионы, нейтральные молекулы и атомы) имеют сильно различающиеся энергии, системе нельзя приписывать единую температуру (неравновесные, релаксирующие системы). Во всех этих случаях использование аррениусовой кинетики становится неправомерным. Обычное выражение для константы скорости реакции теряет смысл.

4. В неравновесной химической кинетике необходимо учитывать многоканальность процесса. С точки зрения квантовой механики это означает, что в некотором интервале энергий вместо одной пары частиц  $A + B$  возможно существование двух пар –  $A_1 + B_1$  и  $A_2 + B_2$  (для двухканального процесса для простоты). Другими словами, речь идет о двух независимых и удовлетворяющих граничным условиям волновых функциях рассматриваемой системы.

5. В случае аррениусовой кинетики химическая реакция характеризуется пороговой энергией (имеет пороговый характер), энергией активации. Причем энергия активации представляет собой параметр для данной химической реакции и не зависит от состояния реагирующих частиц. Для неравновесных систем невозможно определить единую пороговую энергию, поскольку в химических реакциях участвуют частицы, находящиеся в различных квантовых состояниях.

6. В отличие от аррениусовой кинетики объектом исследования в неравновесной химической кинетике является молекула, находящаяся в данном квантовом состоянии. Такая молекула рассматривается как частица особого сорта, для молекулы в  $i$ -квантовом состоянии решается кинетическое уравнение. В неравновесной химической кинетике используется более реальная модель реагирующих частиц, учитывающая ее внутреннюю квантовую структуру и энергетическое состояние.

В силу этих особенностей неравновесной химической кинетики изменяется и определение константы скорости химической реакции. Определим статические константы скорости реакции  $k$  как средние (на единицу плотности реагирующих компонент) скорости по всем доступным каналам столкновений. Усреднение проводится по скоростям и внутренним квантовым состояниям реагентов. Это означает, что в выражении для константы скорости  $k$  должна входить в явном виде функция распределения реагентов и продуктов, что позволяет оценить  $k$  для неравновесных процессов.

В качестве примера рассмотрим реакцию диссоциации двухатомной молекулы, являющейся малой добавкой в инертном газовом термостате. При учете только колебательных степеней свободы для  $i$ -квантового уровня константа скорости определяется как

$$k_i = \int_{E_{nop}}^{\infty} \sigma_i(E) \sqrt{E} f_i(E) dE. \quad (17.1)$$

Константа скорости  $k_i$  называется уровневой константой скорости химической реакции. Суммарная константа скорости химической реакции  $\tilde{k}$ , дающая «сводную» характеристику диссоциации молекулы всех возбужденных состояний, включая основное, имеет следующий вид:

$$\tilde{k} = \sum_i \alpha_i \cdot k_i, \quad (17.2)$$

где  $\alpha_i$  – относительные заселенности  $i$ -квантовых уровней.

Поскольку элементарным актом химической реакции является процесс, происходящий с данной молекулой в данном энергетическом состоянии, то только  $k_i$  является константой скорости элементарной стадии химической реакции. Константа скорости, определяемая уравнением Аррениуса, всегда представляет собой сложную характеристику, зависящую не только от  $\sigma(E)$  и  $f(E)$ , но и от  $\alpha_i$ , и лишь в отдельных случаях может совпадать с уровневой константой. Этот случай реализуется при относительно низких температурах и в медленных реакциях. В общем случае  $\tilde{k}$  зависит от заселенностей отдельных уровней или относительных концентраций молекул в данных энергетических состояниях. Эти концентрации могут изменяться в достаточно широких пределах. Именно поэтому могут быть получены неверные результаты по кинетике неравновесного процесса, основанные на уравнении Аррениуса.

Для оценки скорости реакции под действием электронного удара константа скорости может быть вычислена, если воспользоваться следующим выражением:

$$k_{em} = \left( \frac{2}{m} \right)^{1/2} \int_{E_{nop}}^{\infty} \sigma_{em}(E) f(E) \sqrt{E} dE. \quad (17.3)$$

Входящие в выражения (17.1 – 17.3) для констант скорости неравновесной химической реакции сечения, функции распределения и заселенности уровней во многих случаях определяются из кинетического эксперимента. Для медленных процессов функции распределения и заселенности уровней можно принять с достаточной степенью точности максвелловскими. Тогда по известной пороговой энергии реакции можно вычислить уровневую константу скорости, которую целесообразно сравнить с экспериментально измеренным ее значением.

Возможные для данной молекулы химические реакции и их скорости определяются ее строением и строением других участников реакции. Понятие «строение молекулы» в этом случае формулируется так: строение молекулы, состоящей из некоторых атомов – это система ее квантовых уровней и пространственного распределения составляющих ее частей.

В классической химической кинетике часто ставится, как одна из важнейших, задача о связи реакционной способности частицы с ее строением. В рамках равновесной химической кинетики эта задача не имеет решения. Она автоматически решается в неравновесной химической кинетике, так как этого требует сам подход к описанию процессов в ней. Современное состояние экспериментальной и вычислительной техники делает возможным исследование кинетики неравновесных химических процессов, учитывая реальную сложную пространственную и энергетическую структуру молекул и динамику неупругих столкновений.

Часто химические реакции проводятся в газовом разряде во внешних электрических и магнитных полях. Наличие внешних полей может повлиять на молекулярную структуру, на характер сил межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к изменению сечений взаимодействия, функций распределения реагентов и продуктов реакции. В слабых электрических полях сечения изменяются незначительно, а функция распределения по поступательным степеням свободы электронов и ионов при этом может претерпевать значительные изменения. Более существенно влияние сильных электрических полей. Если произведение напряженности электрического поля и характерного молекулярного размера порядка молекулярной энергии (энергии молекулы), то это может привести к существенному изменению электронных волновых функций молекул (т. е. распределения электронов в молекулах реагентов, молекулярной структуры молекул). Поскольку характерный размер молекул порядка ангстрема, а молекулярная энергия порядка 1 эВ, то такие эффекты возможны в электрических полях масштаба  $10^8$  В/см. Такие напряженности полей реализуются в космохимии, в пучках лазеров большой интенсивности. В таких ситуациях вычисления константы скорости по приведенным выше формулам может привести к существенным ошибкам.

В заключении приведем некоторые примеры возможных химических реакций в газовом разряде с участием возбужденных молекул.

1. Спонтанная диссоциация –  $AB^* \rightarrow A + B$ .

где А, В – атомы, молекулы, радикалы.

2. Спонтанная изомеризация –  $AB^* \rightarrow BA$ .

3. Перенос электронной энергии –  $A^* + B \rightarrow A + B^*$ .

4. Тушение соударением без какой-либо реакции –  $A^* + B \rightarrow A + B$ .

5. Тушение с диссоциацией молекулы и свободными фрагментами –  $A^* + BC \rightarrow A + B + C$ .

6. Тушение с диссоциацией и образованием новой молекулы –  $A^* + BC \rightarrow AB + C$ .

7. Тушение с диссоциацией молекулы, с которой снимается возбуждение –  $AB^* + C \rightarrow A + B + C$ .

8. Тушение с изомеризацией молекулы, с которой снимается возбуждение –  $AB^* + C \rightarrow BA + C$ .

9. Ассоциация возбужденной и невозбужденной молекул при наличии или отсутствии третьей частицы –  $A^* + B (+M) \rightarrow AB (+M)$ .

10. Обменные реакции с участием атомов и многоатомных групп –  $A + BC \rightarrow AB^* + C$ .

11. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам –  $AB + e \rightleftharpoons AB^-, AB^- \rightarrow A^- + B$ .

12. Реакции рекомбинации –  $A + B \rightleftharpoons AB(\nu), AB(\nu) + M \rightarrow AB + M$ .

13. Гетерогенная рекомбинация –  $A + A \xrightarrow{\text{стенка}} A_2$ .

## 18. О влиянии функции распределения электронов по энергии на константу скорости химической реакции

Рассмотрим на примере химической реакции в газовом разряде пониженного давления вопрос о том, как зависит константа скорости химической реакции от вида функции распределения электронов по энергии. Важность этого вопроса объясняется тем, что в газовом разряде электроны играют важную роль – роль передаточного звена – энергия электрического поля посредством электронов передается частицам реагентов. Они участвуют в перераспределении энергии между различными степенями свободы частиц. Вид функции распределения электронов слабо влияет на полную величину потока энергии от внешнего источника к частицам плазмы. Здесь важны плотность и средняя энергия электронов. Распределение потока по различным степеням свободы тяжелых частиц связано с особенностями функции распределения электронов по энергии.

Для оценок константы скорости химической реакции под действием электронного удара (см. формулу (17.3)) обычно используют в качестве предельных случаев равновесное распределение Максвелла

$$f_M(E) = 2,07(\bar{E})^{-3/2} E^{1/2} \exp(-1,5E/\bar{E}) \quad (18.1)$$

и неравновесное – Дрювестейна

$$f_D(E) = 1,04(\bar{E})^{-3/2} E^{1/2} \exp(-0,55E^2/\bar{E}^2), \quad (18.2)$$

которые затем используются при вычислении константы скорости:

$$k_{em} = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \int_{E_{nop}}^{\infty} \sigma_{em}(E) f(E) \sqrt{E} dE. \quad (18.3)$$

Предполагается, что эти два распределения дают верхний и нижний пределы для реальных функций распределения электронов. Известно, что основной вклад в константу скорости химической реакции вносят электроны с энергией  $E \approx E_{nop}$ , независимо от вида самой функции распределения, если пороговая энергия превышает среднюю –  $E_{nop} \gg \bar{E}$ . Вычисление констант скорости для функций распределения Максвелла и Дрювестейна дают возможность проследить, как изменяется значение констант для разных энергий. Результаты оценок приведены в таблице 18.1.

Таблица 18.1

$E_{nop}/\bar{E}$	1	2	3	4	5	6
$k_M/k_D$	0,52	0,6	2,1	22	$6,9 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^5$

Видно, что начиная с  $E_{nop}/\bar{E} \geq 3$  различия в значениях констант, становятся существенными. Реальные функции распределения в области больших энергий могут выходить за верхний предел, соответствующий функции распределения Максвелла. Поэтому понятна необходимость знания реально существующей функции распределения электронов. Здесь следует напомнить, что плазмохимические реакции характеризуются многоканальностью, а пороги

различных стадий процесса могут сильно различаться. Изменение высокоэнергетичной части функции распределения будет вызывать, соответственно, изменение скоростей высокопороговых реакций, скорости реакций, имеющих малые значения пороговой энергии, будут оставаться без изменений. То же наблюдается и при изменении средней энергии электронов, но при сохранении вида функции распределения.

Для функции распределения Максвелла –

$$\frac{\Delta k_{en}^M}{k_{en}^M} = \frac{1}{E} \frac{E_{nop}}{E} \frac{\Delta \bar{E}}{E}, \quad (18.4)$$

а в случае распределения Дрювестейна –

$$\frac{\Delta k_{en}^D}{k_{en}^D} = \frac{1}{E} \left( \frac{E_{nop}}{E} \right)^2 \frac{\Delta \bar{E}}{E}. \quad (18.5)$$

Таким образом, на основании подобных оценок можно сделать вывод о возможности управления селективностью плазмохимического процесса путем изменения функции распределения электронов по энергии.

В свою очередь функция распределения сама изменяется под действием различных факторов. Так, функция распределения зависит от химического состава рабочего газа в плазме, степени ионизации, величины и пространственного распределения электрических и магнитных полей в плазме, их зависимости от времени, распределения молекул по внутренним степеням свободы, геометрии разряда и т. д.

Рассмотрим роль некоторых из этих факторов. К отклонению функции распределения от равновесного может привести внешнее электрическое поле, если  $E > E_{nl}$ , где

$$E_{nl} = \sqrt{3 \frac{mkT}{e^2} \delta (\omega^2 + \nu_{эфф}^2)} = 3,83 \cdot 10^{-10} \left[ \delta T (\omega^2 + \nu_{эфф}^2) \right]^{1/2} \text{ (В/см)}, \quad (18.6)$$

где  $\delta$  – доля энергии, передаваемая при одиночном столкновении между электроном и тяжелой частицей,  $T$  – температура газа, °К,  $\omega$  – частота внешнего поля,  $\nu_{эфф}$  – эффективная частота соударений электронов с тяжелыми частицами. Для плазмы самостоятельного разряда обычно  $E > E_{nl}$ .

Что понимается под  $E_{nl}$  – напряженностью плазменного поля [30]. Для плазмы в высокочастотном поле  $E = E_0 e^{i\omega t}$  из условия стационарности условий, при которых не изменяется средняя энергия электронов, можно найти выражение для так называемого «плазменного» поля. Это возможно, если энергия, передаваемая полем электронам, равна энергии, передаваемой электронами тяжелым частицам (ионам и молекулам) в результате соударений.

Энергия, передаваемая электрону полем в среднем по времени равна

$$\bar{E}_e = \frac{e^2 E_0^2 \nu_{эфф}}{2m(\omega^2 + \nu_{эфф}^2)}. \quad \text{Средняя энергия, передаваемая в единицу времени}$$

$$\text{электронами ионам и молекулам} - \bar{E}_m = \bar{E}_1 \nu_{эфф} = \delta (\bar{E}_{кин} - \frac{3}{2} kT) \nu_{эфф},$$

где  $\bar{E}_1$  – средняя энергия, передаваемая при одном соударении,  $\bar{E}_{кин} = \frac{m\bar{v}^2}{2}$  – средняя кинетическая энергия и  $\delta$  – средняя относительная доля энергии, передаваемая при одном эффективном соударении в случае, если  $\bar{E}_{кин} \gg \frac{3}{2}kT$ .

При упругом соударении  $\delta = \frac{2m}{M}$ .

В стационарных условиях, когда  $\bar{E}_e = \bar{E}_m$ , очевидно, что

$$\bar{E}_{кин} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{e^2 E_0^2}{2m(\omega^2 + \nu_{эфф}^2) \cdot \delta} + \frac{3}{2}kT. \quad (18.7)$$

В рамках элементарных представлений критерий слабости поля ясен из соотношения (18.7) – он сводится к требованию:  $\bar{E}_{кин} - \frac{3}{2}kT \ll \frac{3}{2}kT$  или

$$\frac{e^2 E_0^2}{2m(\omega^2 + \nu_{эфф}^2) \cdot \delta} \ll \frac{3}{2}kT.$$

Итак, критерий слабости поля имеет следующий вид:

$$E \ll E_{нл} = \sqrt{3 \frac{mkT}{e^2} \delta (\omega^2 + \nu_{эфф}^2)}.$$

После подстановки констант мы приходим к (18.6).

Оценим значение  $E_{нл}$  для диодного высокочастотного разряда пониженного давления с параметрами  $P = 1$  мм рт.ст.,  $T_{эл} = 10$  эВ,  $T = 1000$  °K,  $f_0 = 13,58$  МГц ( $\omega_0 = 8,52 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>), рабочий газ – воздух (азот).  $\nu_{эфф} \equiv \nu_{en} = 6,3 \cdot 10^{-8} n_0 \sqrt{T} = 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 3,54 \cdot 10^{18} \cdot P \sqrt{T}$  (эВ) =  $7,053 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup> (приведенная формула для частоты столкновений верна для газов со средним атомным весом и  $T_e < 100$  эВ).

$$\delta^{\max} = 4 \frac{m_e}{M} = \frac{4 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28}}{2,3 \cdot 10^{-23}} = 1,58 \cdot 10^{-4}. \text{ Тогда}$$

$$E_{нл} = 4,2 \cdot 10^{-10} \left[ 1,58 \cdot 10^{-4} (7,26 \cdot 10^{15} + 4,97 \cdot 10^{19}) \right]^{1/2} = 4,2 \cdot 10^{-10} \cdot 2,8 \cdot 10^9 = 1,18 \text{ В/см.}$$

Средние напряженности электрического поля при напряжении на электродах порядка нескольких сотен вольт и расстояниях между электродами в несколько см составляют примерно 100 В/см. Таким образом, действительно  $E > E_{нл}$ .

Сами соударения электронов с тяжелыми частицами также приводят к отклонению функции распределения от равновесного. Если столкновения упругие, то равновесное распределение электронов получается в сильных полях при  $\lambda_e = \text{const}$ ,  $\omega^2 \gg \nu^2$  и в случае  $\nu = \text{const}$  при любой частоте. Здесь  $\lambda_e = \frac{\bar{v}}{\nu}$ .

Неупругие столкновения приводят к обеднению распределения электронов в области максимума сечения неупругого рассеяния электронов на тяжелых частицах.



На рис. 18.1 в качестве примера приведены функции распределения электронов в плазме тлеющего разряда постоянного тока в азоте, рассчитанные с учетом упругих и неупругих столкновений при различных значениях параметра  $E/N$ , где  $N$  – концентрация тяжелых частиц в плазме.

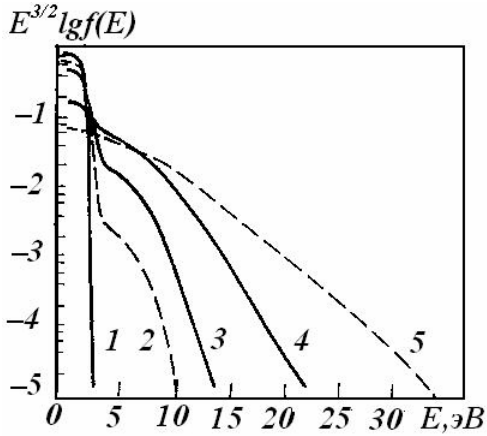


Рис. 18.1. Функция распределения электронов по энергии в плазме разряда постоянного тока ( $N_2$ ) при различных значениях  $E/N \cdot 10^{-18} \text{ В} \cdot \text{см}^2$  (1 – 1,1; 2 – 3,4; 3 – 5,6; 4 – 14; 5 – 27)

Столкновения самих электронов приводят к максвеллизации функции распределения, с ростом степени ионизации «максвеллизуется» сначала низкоэнергетическая часть функции распределения, а при степенях ионизации порядка  $10^{-3} \div 10^{-2}$  и все распределение.

Оценим для ВЧ диодного разряда частоту столкновений электронов и

степень ионизации.

$$\nu_{ee} = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{m_e}} \frac{e^4 n_e \Lambda}{(kT_e)^{3/2}} = \frac{4 \cdot 2,51 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^4 \cdot 10^{10} \cdot 2,86}{3 \cdot \sqrt{9,1 \cdot 10^{-28}} \cdot (1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 10)^{3/2}} = \frac{1,524 \cdot 10^{-26}}{5,8 \cdot 10^{-30}} \approx 2,63 \cdot 10^3.$$

Кулоновский логарифм вычисляется по формуле  $\Lambda = \ln \frac{r_D}{r_{\min}} = \ln \frac{5,53 \cdot 10^9 \cdot T_e^{3/2}}{\sqrt{n_e}}$ ,

$$(r_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n_e e^2}}, \quad r_{\min} = \frac{2e^2}{3kT} \quad \text{из соотношения} \quad \frac{e^2}{r_{\min}} = \frac{3}{2} kT \quad (\text{борновское}$$

приближение)). Следовательно,  $\nu_{ee} \ll \nu_{en}$ . Для справки, в этих условиях

$$\alpha = \frac{n_e}{n_0} = \frac{10^{10}}{3,54 \cdot 10^{16}} \approx 2,82 \cdot 10^{-7}.$$

Если плазма находится в магнитном поле, то изменениями функции распределения при умеренных энергиях электронов можно пренебречь, поскольку его влияние пропорционально  $v/c$ . Кроме того, известно, что внешнее магнитное поле оказывает слабое влияние на функцию распределения пока  $\rho_e > \lambda_e$ , т. е. пока плазма может считаться не замагниченной. Оценим соотношение между длиной свободного пробега и ларморовским радиусом.

$$\lambda_e = \frac{1}{\sigma n_0} = \frac{1}{3 \cdot 10^{-15} \cdot 3,54 \cdot 10^{16}} \approx 9,4 \cdot 10^{-3}, \quad \rho_e = 2,38 \frac{\sqrt{T_e (\text{эВ})}}{H} (\text{см}). \quad \text{Отсюда, при}$$

условии, что  $\rho_e = \lambda_e$ , имеем  $H_{\max} = \frac{7,53}{\lambda_e} \approx 800 \text{ Э}$ . Следовательно, в магнитных

полях с напряженностью до 800 Э влиянием магнитного поля можно пренебречь.

В плазме высокочастотного разряда функция распределения может иметь различный вид в зависимости от соотношения частоты внешнего поля и эффективной частоты столкновений электронов. Рассмотрим два предельных случая, когда  $\omega^2 \ll \nu^2 (\omega = 0)$  и  $\omega^2 \gg \nu^2$ . Изотропные части функции

распределения стационарны, а анизотропные – имеют малые значения. Переход от низкочастотного случая ( $\omega^2 \ll \nu^2$ ) к высокочастотному ( $\omega^2 \gg \nu^2$ ) по разному влияет на низкоэнергетическую ( $0 < E < 3\bar{E}$ ) и высокоэнергетическую ( $E > 3\bar{E}$ ) части функции распределения.

Эксперименты в СВЧ плазме пониженного давления и плазме тлеющего разряда на постоянном токе показали, что на медленные электроны ( $0 < E < 3\bar{E}$ ) изменение частоты не оказывает заметного влияния при  $\alpha \geq 10^{-4} \div 10^{-5}$ . В этих условиях максвеллизация функции распределения возможна за счет электронного обмена энергией. Но как показали эксперименты в разрядах пониженного давления при различных частотах и химических составах плазмообразующих газов, функции распределения электронов в области  $0 < E < 3\bar{E}$  хотя и различаются между собой, но сходным образом соотносятся с максвелловской функцией распределения электронов и при меньших концентрациях заряженных частиц.

При  $E > 3\bar{E}$  наблюдается иная ситуация. В этой области энергий приближенные решения уравнения Больцмана для однородной изотропной плазмы с учетом упругих ( $\sigma_y \sim E^{-n}$ ) и неупругих ( $\sigma_{ny}$ ) столкновений при условии, что  $\sigma_{ny} < \sigma_y$ , а  $\omega = 0$

$$f(E) \approx \left( \frac{3N^2}{E^2} \sigma_{ny} \sigma_y \right)^{-1/4} \exp \left[ - \int_{E_{nop}}^{\infty} \left( \frac{3N^2}{E^2} \sigma_{ny} \sigma_y \right)^{1/2} dE \right], \quad (18.7)$$

а для  $\omega^2 \gg \nu^2$

$$f(E) \approx \left( \frac{3m\omega^2}{eE^2} \frac{1}{E} \frac{\sigma_{ny}}{\sigma_y} \right)^{-1/4} \exp \left[ - \int_{E_{nop}}^{\infty} \left( \frac{3m\omega^2}{eE^2} \frac{1}{E} \frac{\sigma_{ny}}{\sigma_y} \right)^{1/2} dE \right]. \quad (18.8)$$

Анализ этих формул показывает, что различие функций распределения для низкочастотного и высокочастотного случаев отсутствует только при  $n = 1/2$  ( $\sigma_{ny} \sim E^{-1/2}$ ). При  $n < 1/2$  и  $\omega^2 \gg \nu^2$  должно наблюдаться обогащение, а при  $n > 1/2$  – обеднение функции распределения по сравнению с разрядом на постоянном токе ( $\omega = 0$ ). Эксперименты с плазмой СВЧ разряда и на постоянном токе подтверждают этот вывод. На следующем графике (см. рис. 18.2) показана зависимость  $\alpha(E/\bar{E}) = f_{эксн}(E)/f_M(E)$  для  $N_2$  и  $CO_2$  в СВЧ плазме и  $N_2$  в плазме разряда постоянного тока ( $\sigma_y \approx const$ ). Можно ожидать, что в промежуточной области  $\omega^2 \leq \nu^2$  функция распределения будет монотонно переходить от одной предельной формы к другой.

До сих пор речь шла о поведении функции распределения в однородной плазме. Если плазма пространственно неоднородна, функция распределения может существенно изменяться. Из экспериментальных работ следует, что

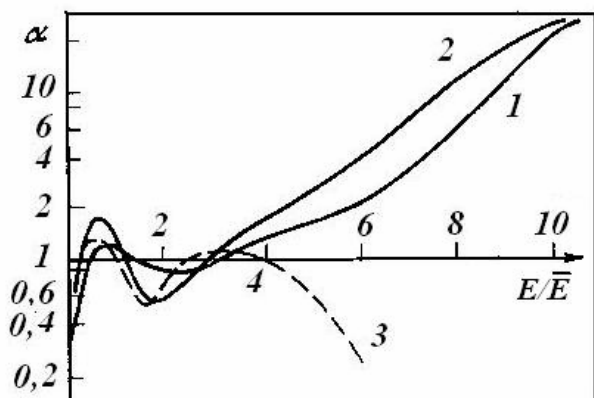


Рис. 18.2. Влияние частоты внешнего электрического поля на функцию распределения электронов по энергии. 1 – СВЧ – разряд, рабочий газ –  $N_2$ , 2 – СВЧ-разряд,  $CO_2$ , 3 – разряд постоянного тока, рабочий газ –  $N_2$

плазме высокочастотного разряда пониженного давления функция распределения электронов может быть немонотонной, а вблизи электродов возникает пучок электронов. Связано это не с непосредственным влиянием частоты поля на функцию распределения, а с возникновением неоднородных полей в плазме, например, вблизи электродов. Подобного рода неоднородности, искусственно созданные в плазме, приводят к такому же воздействию на функцию распределения – появляются пучки электронов и немонотонности [Andrews J.G., Varey R.H., Nature, 225, p.270, 1970].

При возбуждении в плазме неустойчивостей и в присутствии колебаний также наблюдаются искажения (отклонения) функции распределения. В этом случае вид функции распределения определяется уже не частотами столкновений электронов с электронами или тяжелыми частицами, а эффективной частотой столкновений  $\nu_{эфф}$ . За счет взаимодействия с колебаниями при  $\nu \approx \nu_\phi$  ( $\nu_\phi$  – фазовая скорость колебаний) на функции распределения электронов появляются особенности в виде «плато» или «горба», происходит ускорение группы резонансных электронов, в результате чего наблюдается искажение функции распределения в области  $\nu > \nu_{ср}$  [Власов В. В., Рожков А. М., Фареник В. И. Параметрическое возбуждение дрейфовых колебаний и быстрые электроны в плазме. УФЖ, Письма в редакцию, т. 21, №9, стр. 1570, 1976.].

Таким образом, электронная компонента плазмы может оказывать существенное влияние на кинетику плазмохимических реакций. Имеется целый ряд возможностей изменения степени и характера влияния на константу скорости путем изменения плотности электронов, их энергии, и, следовательно, функции распределения электронов по энергии.

Следует заметить, что в реальных экспериментальных условиях все перечисленные выше факторы будут влиять на вид функции распределения одновременно.

## Литература

1. Гусева М. И., Мартыненко Ю. В. Взаимодействие частиц плазмы с поверхностью: В кн. Итоги науки и техники. Серия Физика плазмы. Том 11 / Гусева М. И., Мартыненко Ю. В. – М. : 1990.
2. Кинетика и термодинамика реакций в низкотемпературной плазме. Под редакцией Л. С. Полака / – М. : Наука, 1965.
3. Памяти Льва Соломоновича Полака // УФН. – 2002. – **172**, №8 – С. 967–968.
4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры / Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. – М. : Наука, 1980.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. – М. : Физматгиз, 1963. – 702 с.
6. Малликен Р. С. (R. S. Mulliken). Спектроскопия, молекулярные орбитали и химическая связь. (Нобелевская лекция по химии 1966 года) // УФН. – 1968. – 94, вып.4.
7. Яновская Л. А. Современные теоретические основы органической химии / Яновская Л. А. – М. : Химия, 1978. – 360 с.
8. Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина Л. Г. Курс химии / Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина Л. Г. – М. : Вища шк., 1983. – 511 с.
9. Павлов Н. Н. Теоретические основы общей химии / Павлов Н. Н. – М. : Высшая школа, 1978. – 303 с.
10. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
11. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь / Пиментел Г., Спратли Р. – М. : Мир, 1973. – 331 с.
12. Ахметов Н. С. Неорганическая химия: Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Ахметов Н. С. – М. : «Высшая школа», 1975. – 672 с.
13. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов – 25-е изд., исправленное / Глинка Н. Л. – Л. : Химия, 1986. – 704 с.
14. Белая М. Л., Левадный В. Г. Молекулярная структура воды / Белая М. Л., Левадный В. Г. – М. : Знание, 1987. – 64 с.
15. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Черногоренко А. В., Пищук В. К., Загинайченко С. Ю. Фуллерены – основа материалов будущего / Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Черногоренко А. В., Пищук В. К., Загинайченко С. Ю. – Киев. : Изд-во АДЕФ-Украина, 2001. – 147 с.
16. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены: Учебное пособие / Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. – М.: изд-во «Экзамен», 2005. – 688 с.
17. Базаров И. П. Термодинамика: Учебное пособие для ун-тов. Изд. 2 / Базаров И. П. – М. : Высшая школа, 1976. – 286 с.
18. Пархоменко В. Д., Полак Л. С., Сорока П. И. и др. Процессы и аппараты плазмохимической технологии / Пархоменко В. Д., Полак Л. С., Сорока П. И. и

др. – К. : Вища шк., 1979. – 256 с.

19. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах / Шиллинг Г. – М. : Мир, 1976. – 432 с.

20. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. – М. : Наука, 1977. – 552 с.

21. Трайбус М. Термостатика и термодинамика / Трайбус М. – М. : Энергия, 1970. – 504 с.

22. Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров С. А. Основы физики плазмы / Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров С. А. – М. : Атомиздат, 1977. – 384 с.

23. Зимон А. Д. Физическая химия: Учебник для вузов / Зимон А. Д. – М. : 2003. – 317 с.

24. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах / Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. – М. : Наука, 1981. 264 с.

25. Ястржембский А. С. Техническая термодинамика / Ястржембский А. С. – М., Ленинград : госуд. энергетич. изд-во, 1960. – с. 495.

26. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия / Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. – М.: «Металлургия», 1963. – с. 520.

27. Филиппов Ю. В., Попович М. П. Физическая химия / Филиппов Ю. В., Попович М. П. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 400 с.

28. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы / Русанов В. Д., Фридман А. А. – М. : Наука, 1984. – 415 с.

29. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение / Полак Л. С. – М. : Наука, 1979. – 248 с.

30. Гинзбург В. Л. Распространение электромагнитных волн в плазме / Гинзбург В. Л. – М. : Наука, 1967. – 684 с.

31. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. – М. : Наука, 1975. – 304 с.

32. Власов В. В., Покроев А. Г. Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме: Учебное пособие / Власов В. В., Покроев А. Г. – Харьков. : ХГУ, 1987. – 71с.

Формулы, используемые в тексте

1. Химический потенциал  $\mu_c$  [19].

Термодинамические потенциалы системы с переменным числом частиц  $U$  (внутренняя энергия),  $F$  (свободная энергия),  $H$  (энтальпия),  $G$  (энергия Гиббса) являются аддитивными величинами.

Для их дифференциалов справедливы следующие формулы:

$$dU = TdS - PdV + \mu_c dN,$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV + \mu_c dN,$$

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP + \mu_c dN,$$

$$dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \mu_c dN,$$

где  $T$  – температура,  $P$  – давление,  $V$  – объем системы,  $N$  – число частиц,  $S$  – энтропия.

Отсюда химический потенциал

$$\mu_c(S, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad \mu_c(T, V) = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V},$$

$$\mu_c(S, P) = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P}, \quad \mu_c(T, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}.$$

Ввиду аддитивности термодинамический потенциал (энергия) Гиббса может быть записан в виде

$$G = Nf(T, P),$$

так как из трех независимых переменных  $N, P, T$ , только  $N$  является аддитивной.

Следовательно

$$\mu_c = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} = f(T, P) = \frac{G}{N} = \frac{H - TS}{N} = \frac{U + PV - TS}{N} = \frac{F + PV}{N}. \quad (\text{П.1.1})$$

2. Статистическая сумма  $Z$  [19].

Статистическая сумма  $Z$  для квантовых состояний  $N$  молекул получается из статистической суммы  $Z^{(1)}$  для одной молекулы и определяется выражением

$$Z = \frac{Z^{(1)N}}{N!} = \frac{1}{N!} (Z_n^{(1)} Z_k^{(1)} Z_\theta^{(1)} Z_\vartheta^{(1)} Z_o^{(1)} Z_\gamma^{(1)})^N. \quad (\text{П.1.2})$$

Здесь статистическая сумма, связанная с поступательным движением молекулы

$$Z_n^{(1)} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

– колебательный вклад в статистическую сумму для двухатомной молекулы  $Z_k^{(1)} = \frac{\exp(-T_o/2T)}{1 - \exp(-T_o/T)}$ ,  $T_o = \frac{\hbar\omega_o}{K}$ ,

– вращательная часть статистической суммы для двухатомной молекулы

$$Z_\theta^{(1)} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)T_R}{T}\right), \quad T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ},$$

( $\tau = 2$  для молекул из одинаковых атомов и  $\tau = 1$  для молекул из разных атомов,  $l$

– квантовое число).

При  $T > T_R$  получаем формулу Мулхолланда  $Z_e^{(1)} \approx \frac{1}{\tau} \frac{T}{T_R} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R^2}{T^2} + \dots \right)$ ,

– вклад возбужденных электронных состояний

$$Z_g^{(1)} = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

( $\varepsilon_i$  – энергия возбуждения,  $g_i$  – фактор, описывающий спин-орбитальное расщепление возбужденных электронных уровней),

– вклад основного состояния молекулы с энергией  $\varepsilon_g$

$$Z_o^{(1)} = e^{-\varepsilon_g / kT}.$$

– часть статистической суммы, связанная с ядерным спином,

$Z_j^{(1)} \approx g_j$  где  $g_j$  – фактор (кратность) вырождения, определяемый числом различных спиновых состояний ядра; для атомов  $g_j = 2n_s + 1$ ,  $n_s$  – спиновое квантовое число ядра, для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов,  $g_j = (2n_s + 1)^2$ , для двухатомной молекулы, состоящей из различных атомов,  $g_j = (2n_{sA} + 1)(2n_{sB} + 1)$ ;

В приведенных выше формулах  $m$  – масса,  $\omega_0$  и  $J$  – частота колебаний и момент инерции двухатомной молекулы,  $\hbar$  – постоянная Планка ( $\hbar = h/2\pi$ )  $k$  – постоянная Больцмана.

### 3. Энтальпия $H$ и энергия Гиббса $G$ .

Из дифференциального соотношения  $dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \mu_c dN$

следует, что  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$ , и

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}. \quad (\text{П.1.3})$$

### 4. Свободная энергия $F$ и энтропия $S$ идеального газа [19].

Свободная энергия  $F_A$  одноатомного газа

$$F_A = -kT \ln Z_n = -kT \ln \frac{Z_n^{(1)N}}{N!} \cong -kT \ln \left[ \left( \frac{Z^{(1)} e}{N} \right)^N \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right].$$

Пренебрегая величиной  $\ln \sqrt{2\pi N}$ , с учетом выражения  $Z_n^{(1)}$  из (П 1.1), имеем

$$F_A = -NkT \left[ 1 + \ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right]. \quad (\text{П.1.4})$$

Энтропия  $S_A$  одноатомного газа

$$S_A = -\left(\frac{\partial F_A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln \left[ n \frac{V}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2} \right]. \quad (\text{П.1.5})$$

С учетом уравнения состояния  $PV = NkT$  для 1 кмоль газа выражение для энтропии  $S_A$  примет вид

$$S_A = -R \ln P + \frac{5}{2} R \ln T + S_o; \quad S_o = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \quad ([P] = \text{Н/м}^2).$$

Вращательная свободная энергия газа двухатомных молекул в классическом случае  $F_M = -kT \ln Z_o$

$$\text{Статистический интеграл } Z_B = \frac{1}{h^{2N}} \int \exp \left( -\frac{M_{\theta 1}^2 + \dots + M_{\varphi N}^2}{2JkT} \right) d\Gamma,$$

где  $M_{\theta 1}, \dots, M_{\varphi N}$  – совокупность проекций моментов количества движения молекул,  $d\Gamma$  – элемент фазового объема  $d\Gamma = dM_{\theta 1} \cdot \dots \cdot dM_{\varphi N} d\varphi_1 \cdot \dots \cdot d\varphi_N \sin \theta_1 d\theta_1 \cdot \dots \cdot \sin \theta_N d\theta_N$ .

Интегрирование по угловым переменным дает

$$\int_0^\pi \dots \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \cdot \dots \cdot d\varphi_N \sin \theta_1 d\theta_1 \cdot \dots \cdot \sin \theta_N d\theta_N = (4\pi)^N,$$

а интеграл в пространстве импульсов  $\left[ \int \exp \left( -\frac{M^2}{2JkT} \right) dM \right]^{2N} = (\sqrt{2\pi JkT})^{2N}$ .

В результате  $Z_B = \left( \frac{8\pi^2 JkT}{h^2} \right)^N$  для молекул из разных атомов и

$$Z'_B = \left( \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} \right)^N$$

для молекул из одинаковых атомов (перестановка атомов не приводит к новому физическому состоянию, поэтому каждый сомножитель в статистическом интеграле нужно разделить на 2).

Тогда для симметричной молекулы вращательная свободная энергия

$$F_{MB} = -NkT \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2}, \quad (\text{П.1.6})$$

вращательная энтропия 1 кмоль газа  $S_B = R \left( \ln \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} + 1 \right)$ .

Полная энтропия (без учета вклада колебательных степеней свободы)

$$S = S_B + S_n = -R \ln P + \frac{7}{2} R \ln T + S_o,$$

$$S_o = R \left( \ln \frac{2^{9/2} \pi^{7/2} m^{3/2} J K^{7/2}}{2h^5} + \frac{7}{2} \right). \quad (\text{П.1.7})$$



Фундаментальные физические постоянные [10]

Скорость света  $c = 2,9979 \cdot 10^8$  м/с  $= 2,9979 \cdot 10^{10}$  см/с.

Заряд электрона  $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$  Кл  $= 4,8032 \cdot 10^{-10}$  ед. СГСЭ.

Масса покоя электрона  $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$  кг  $= 9,1083 \cdot 10^{-28}$  г.

Масса покоя протона  $m_p = 1,00727$  а.е.м.  $= 1,6726 \cdot 10^{-27}$  кг  $= 1,6726 \cdot 10^{-24}$  г.

Масса покоя нейтрона  $m_n = 1,00866$  а.е.м.  $= 1,6749 \cdot 10^{-27}$  кг  $= 1,6749 \cdot 10^{-24}$  г.

Атомная единица массы а.е.м.  $= 1/12 m_a$  (C)  $= 1,6606 \cdot 10^{-27}$  кг  $= 1,6606 \cdot 10^{-24}$  г.

$m_p/m_e = 1836,4568$ . 1836,105165. 1836,151

$e/m_e = 1,7591 \cdot 10^{11}$  Кл·кг<sup>-1</sup>  $= 5,2734 \cdot 10^{17}$  ед. СГСЭ·г<sup>-1</sup>.

Постоянная Больцмана  $k = R/N_a = 1,3806 \cdot 10^{-23}$  Дж/град  $= 1,6024 \cdot 10^{-19}$  Дж/эВ  $=$

$1,3806 \cdot 10^{-16}$  эрг/град.  $= 1,6023 \cdot 10^{-12}$  эрг/эВ  $= 8,6176 \cdot 10^{-5}$  эВ/град.

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,3145 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·град  $= 8,3145 \cdot 10^7$

эрг/моль·град  $= 1,9858$  ккал/кмоль·град.

Число Авогадро  $N_a = 6,0221 \cdot 10^{26}$  кмоль<sup>-1</sup>  $= 6,0221 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Постоянная Планка  $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$  Дж·с  $= 6,6262 \cdot 10^{-27}$  эрг·с.

$\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с  $= 1,0546 \cdot 10^{-27}$  эрг·с.

Радиус Бора  $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$  м  $= 5,2918 \cdot 10^{-9}$  см.

Стандартный объем идеального газа ( $T_0 = 273,15$  К,  $p_0 = 101325$  Па)  $V_0 = 22,4138$

м<sup>3</sup>/кмоль  $= 22,4138$  см<sup>3</sup>/моль.

Число Лошмидта  $n_0 = N_a/V_0 = 2,6867 \cdot 10^{25}$  м<sup>-3</sup>.

Сравнение температурных шкал  $\frac{(T - 273,16)^{\circ} K}{5} = \frac{t^{\circ} C}{5} = \frac{t^{\circ} R}{4} = \frac{(t - 32)^{\circ} F}{9}$ .

Соотношения между некоторыми единицами измерений.

Сила – 1 дина  $= 10^{-5}$  Н  $= 1,0197 \cdot 10^{-6}$  кг·сила. 1 Н  $= 10^5$  дина  $= 0,10197$  кг·сила.

Давление – 1 Па (н/м<sup>2</sup>)  $= 10^{-5}$  бар  $= 9,8692 \cdot 10^{-6}$  атм (физ)  $= 1,0197 \cdot 10^{-5}$  ат (техн)  $= 7,50 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. (торр).

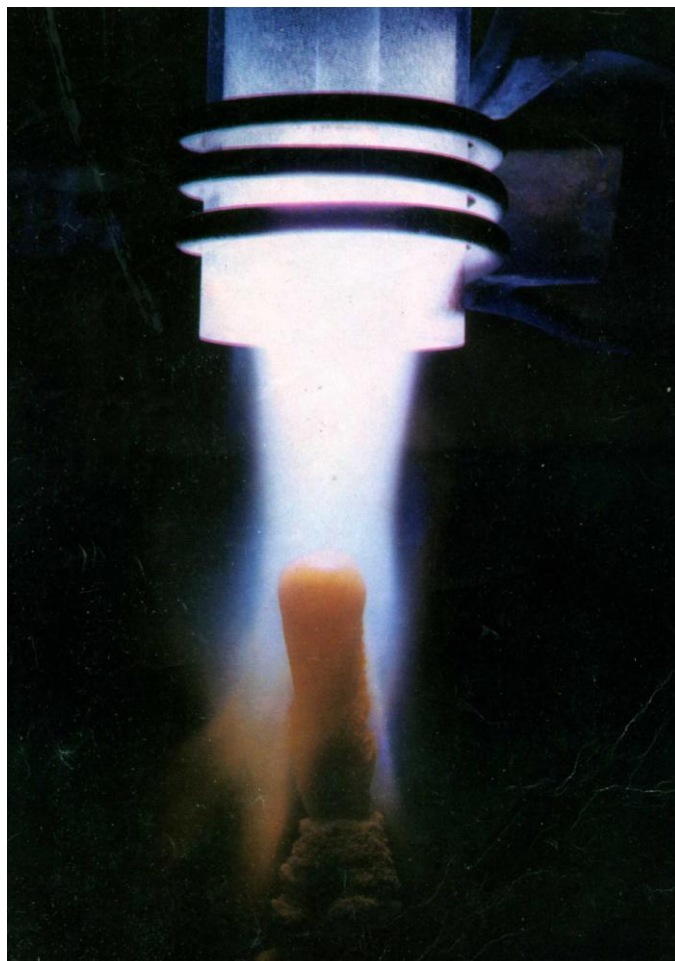
Работа и энергия – 1 эрг  $= 10^{-7}$  Дж (Вт·с)  $= 2,7778 \cdot 10^{-11}$  Вт·час  $= 2,3884 \cdot 10^{-8}$  кал  $= 2,3884 \cdot 10^{-11}$  ккал  $= 6,2419 \cdot 10^{11}$  эВ. 1 эВ  $= 11 605,9$  °К.

Дипольный момент – 1 D  $= 3,33564 \cdot 10^{-30}$  Кл·м  $= 1 \cdot 10^{-18}$  ед. СГСЭ.

Моль – единица количества вещества (СИ), в 1 моле содержится столько молекул, атомов, ионов или каких-либо других структурных элементов вещества, сколько атомов содержится в 0,012 г <sup>12</sup>С, т. е.  $6,022 \cdot 10^{23}$ .

Молярная масса М вещества представляет собой отношение его массы к количеству вещества –  $M = m/\nu$ , где  $\nu$  – количество вещества в молях. [М] – г/моль – молярная масса постоянна для каждого вещества. Значение молярной массы совпадает с относительной молекулярной массой вещества  $M_r$  или относительной массой элемента  $A_r$  –  $A_r = m_A/1$  а.е.м.,  $M_r = m_M/1$  а.е.м, где  $m_M$  – абсолютная молекулярная масса.

**Высокочастотный плазмотрон индукционного типа**





**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР**

**ХАРЬКОВСКИЙ  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. А. М. ГОРЬКОГО**

**В. В. ВЛАСОВ, А. Г. ПОКРОЕВ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

**Учебное пособие**



**ХАРЬКОВ 1987**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

**Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина**

Институт высоких технологий

Физико-технический факультет  
Кафедра физики плазмы

«Утверждаю»  
Проректор по учебной работе

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_\_ г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
**«Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме»**  
**(основы плазмохимии)**  
(по требованиям кредитно-модульной системы)

направление подготовки 8.040202 Прикладная физика  
для специальности 8.040202 Экспериментальная физика и  
физика плазмы  
специализации Физика плазмы

**Разработчик:** доцент Власов В. В.  
**Рецензент:** профессор Муратов В. И.

Утверждено Ученым советом Института высоких технологий Харьковского  
национального университета имени В. Н. Каразина. Протокол № \_\_\_\_  
от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Харьков – 2011



## Структура программы учебной дисциплины «Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме»

### 1. Описание предмета учебной дисциплины

**Предмет:** учебная дисциплина «Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме» представляет собой специальный курс для студентов, проходящих подготовку по образовательно-профессиональной программе «магистр» физических специальностей университетов. В рамках этой дисциплины студенты должны получить знания по химии высоких энергий в процессах, проводимых в условиях, характерных для газового разряда. Рассматриваются примеры процессов, в которых были получены вещества в состояниях, не известных до недавнего времени.

Эта дисциплина рассчитана на один учебный семестр (девятый).

Наименование показателей	Область знаний, направление подготовки, образовательно-квалификационный уровень	Характеристика учебной дисциплины
Количество кредитов – 2	Физико-математические науки (шифр 0402), экспериментальная физика и физика плазмы, магистр	Нормативная Год подготовки – 5-й. Семестр – 9. Лекции – 36 час. Самостоятельная работа – 45 час. Вид контроля – модульные контрольные работы в 9 семестре.
Содержательных модулей – 2		
Общее количество часов – 81		
Недельных часов аудиторных – 2 самостоятельной работы студента – 2,5		

**2. Цели и задачи учебной дисциплины:** студенты должны усвоить теоретические основы курса, заложить базу для понимания проблем, возникающих при изучении химических процессов, происходящих в газовом разряде. Сформировать у студентов общую и предметную компетентность. Знать особенности химических процессов, проводимых при высоких энергиях частиц. Уметь применять полученные знания на практике.

### 3. Программа учебной дисциплины

**Вступление.** Структура и программа учебной дисциплины «Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме» и его связь с другими дисциплинами, которые предлагаются студентам кафедры. Краткий обзор литературы по тематике лекций.

## **Содержательный модуль 1. Электронное строение атомов и молекул и химические связи.**

### **Тема 1.** Плазмохимия, предмет плазмохимии.

Чем обусловлен интерес к плазмохимии? Особенности плазмохимических процессов. Какие химические процессы имеет смысл проводить в низкотемпературной плазме.

### **Тема 2.** Электронное строение атома.

Уравнение Шредингера и атомная орбиталь (АО). Квантовые числа и АО. Узловые поверхности. Симметрия АО. Формы АО. Принципы заполнения АО. Валентность. Ее связь с электронным строением атома. Степень окисления. Спектральные термы атомов и молекул. Их классификация. – 3 часа.

### **Тема 3.** Электронное строение молекулы. Метод линейных комбинаций АО (ЛКАО(МО)).

Метод молекулярных орбиталей (МО). Перекрывание АО. Интеграл перекрывания. Типы связей, возникающих при различных видах перекрывания АО. Принципы заполнения МО. Метод линейных комбинаций АО.

### **Тема 4.** Метод валентных связей.

Понятие «активный комплекс». Принципы образования химических связей. Рассмотрение процесса взаимодействия двух атомов на примере атомов водорода. Ковалентная связь. Двойные, тройные и многоцентровые связи. Характеристики ковалентных связей. Насыщаемость и направленность ковалентных связей. Гибридизация. Геометрия молекул.

### **Тема 5.** Разновидности химических связей.

Ионная связь. Электроотрицательность атомов. Связь относительной электроотрицательности со степенью ионности связи. Донорно-акцепторная химическая связь. Семиполярная связь. Водородная связь. «Соединения без химической связи». Межмолекулярное взаимодействие.

### **Тема 6.** Новые аллотропные формы углерода.

Фуллерены. Химические свойства фуллеренов. Углеродные нанотрубки и нановолокна. Методы получения. Перспективы применения новых материалов на основе углерода.

## **Содержательный модуль 2. Термодинамика и кинетика в плазмохимии.**

### **Тема 7.** Химическое равновесие в газах.

Условие химического равновесия. Константа химического равновесия и закон действующих масс. Равновесие при химических реакциях в гетерогенных системах.

### **Тема 8.** Константный метод расчета равновесного состава.

Использование константы равновесия в химической термодинамике. Методы определения константы химического равновесия.

### **Тема 9.** Уравнение Вант-Гоффа.

Теплота реакции.

### **Тема 10.** Уравнение Саха.

Ионизационное равновесие.

### **Тема 11.** Неравновесная химическая термодинамика.

Основные положения и уравнения неравновесной химической термодинамики.

**Тема 12.** Химическая кинетика.

Определение скорости химической реакции, ее размерность. Кинетический порядок реакции. Константа скорости химической реакции, размерность.

**Тема 13.** Уравнение Аррениуса.

Кинетический порядок и механизм реакции. Зависимость константы скорости от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Основные допущения и ограниченность теории Аррениуса.

**Тема 14.** Теория столкновений в химической кинетике для реакций различной молекулярности.

Стерический множитель.

**Тема 15.** Теория переходного состояния для реакций различной молекулярности.

Трансмиссионный коэффициент.

**Тема 16.** Реакции в газовом разряде. Константа скорости химической реакции в неравновесной химической кинетике.

Реакции с нетермической активацией. Особенности реакций в газовом разряде.

Постановка задачи в неравновесной химической кинетике. Определение константы скорости неравновесной химической реакции. Примеры.

#### 4. Структура учебной дисциплины

Названия модулей и тем	Количество часов		
	Всего	в том числе	
		лекции	срс
1	2	3	4
<b>Содержательный модуль 1. Электронное строение атомов и молекул и химические связи.</b>			
Тема 1. Плазмохимия, предмет плазмохимии.	3 час.	1 час.	2 час.
Тема 2. Электронное строение атома.	6 час.	3 час.	3 час.
Тема 3. Электронное строение молекулы. Метод линейных комбинаций АО (ЛКАО(МО)).	5 час.	2 час.	3 час.
Тема 4. Метод валентных связей.	9 час.	4 час.	5 час.
Тема 5. Разновидности химических связей.	9 час.	4 час.	5 час.
Тема 6. Новые аллотропные формы углерода.	5 час.	2 час.	3 час.
Контрольная работа			
Всего по модулю 1	37 час.	16 час.	21 час.
<b>Содержательный модуль 2. Термодинамика и кинетика в плазмохимии.</b>			
Тема 7. Химическое равновесие в газах.	4,5 час.	2 час.	2,5 час.
Тема 8. Константный метод расчета равновесного состава.	4,5 час.	2 час.	2,5 час.

Тема 9. Уравнение Вант-Гоффа.	4 час.	2 час.	2 час.
Тема 10. Уравнение Саха.	4 час.	2 час.	2 час.
Тема 11. Неравновесная химическая термодинамика.	5 час.	2 час.	3 час.
Тема 12. Химическая кинетика.	4 час.	2 час.	2 час.
Тема 13. Уравнение Аррениуса.	4 час.	2 час.	2 час.
Тема 14. Теория столкновений в химической кинетике.	4,5 час.	2 час.	2,5 час.
Тема 15. Теория активного комплекса.	4,5 час.	2 час.	2,5 час.
Тема 16. Реакции в газовом разряде. Константа скорости химической реакции в неравновесной химической кинетике.	5 час.	2 час.	3 час.
Контрольная работа			
Всего по модулю 2	44 час.	20 час.	24 час.
Всего часов	81 час.	36 час.	45 час.

### 5. Методы обучения

Лекции, самостоятельная работа, написание модульных контрольных работ.

### 6. Методы контроля

Текущий опрос, тестирование, текущая проверка самостоятельной работы, модульные контрольные работы.

### 7. Распределение баллов, присваиваемых студентам

Вид контроля	Темы лекций	Кол-во часов	Максимальное кол-во баллов	Примечание
Контрольная работа по модулю №1.	1 – 6	16	30	
Контрольная работа по модулю №2.	7 – 16	20	30	
Посещение лекций	1 – 16		10	
Самостоятельная работа	1 – 16	45	30	
Всего		81	100	



### Оценки по национальной шкале и шкале оценивания ECTS.

Сумма баллов по всем видам учебной деятельности на протяжении семестра	Оценка ECTS	Оценка по национальной шкале	
		экзамен	зачет
90–100	A	отлично	зачтено
80–89	B	хорошо	
70–79	C		
60–69	D	удовлетворительно	
50–59	E		
1–49	FX	неудовлетворительно	не зачтено

## 8. Методическое обеспечение

Конспект лекций в электронном виде и учебное пособие «Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме», задания к модульным контрольным работам.

## 9. Рекомендованная литература

### Базовая

1. Гусева М. И., Мартыненко Ю. В. Взаимодействие частиц плазмы с поверхностью: В кн. Итоги науки и техники. Серия Физика плазмы. Том 11 / Гусева М. И., Мартыненко Ю. В. – М. : 1990.
2. Кинетика и термодинамика реакций в низкотемпературной плазме. Под редакцией Л. С. Полака / – М. : Наука, 1965.
3. Памяти Льва Соломоновича Полака // УФН. – 2002. – **172**, №8 – С. 967–968.
4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры / Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. – М. : Наука, 1980.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. – М. : Физматгиз, 1963. – 702 с.
6. Малликен Р. С. (R. S. Mulliken). Спектроскопия, молекулярные орбитали и химическая связь. (Нобелевская лекция по химии 1966 года) // УФН. – 1968. – 94, вып.4.
7. Яновская Л. А. Современные теоретические основы органической химии / Яновская Л. А. – М. : Химия, 1978. – 360 с.

8. Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина Л. Г. Курс химии / Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина Л. Г. – М. : Вища шк., 1983. – 511 с.
9. Павлов Н. Н. Теоретические основы общей химии / Павлов Н. Н. – М. : Высшая школа, 1978. – 303 с.
10. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
11. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь / Пиментел Г., Спратли Р. – М. : Мир, 1973. – 331 с.
12. Ахметов Н. С. Неорганическая химия: Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Ахметов Н. С. – М. : «Высшая школа», 1975. – 672 с.
13. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов – 25-е изд., исправленное / Глинка Н. Л. – Л. : Химия, 1986. – 704 с.
14. Белая М. Л., Левадный В. Г. Молекулярная структура воды / Белая М. Л., Левадный В. Г. – М. : Знание, 1987. – 64 с.
15. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Черногоренко А. В., Пищук В. К., Загинайченко С. Ю. Фуллерены – основа материалов будущего / Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М., Черногоренко А. В., Пищук В. К., Загинайченко С. Ю. – Киев. : Изд-во АДЕФ-Украина, 2001. – 147 с.
16. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены: Учебное пособие / Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. – М.: изд-во «Экзамен», 2005. – 688 с.
17. Базаров И. П. Термодинамика: Учебное пособие для ун-тов. Изд. 2 / Базаров И. П. – М. : Высшая школа, 1976. – 286 с.
18. Пархоменко В. Д., Полак Л. С., Сорока П. И. и др. Процессы и аппараты плазмохимической технологии / Пархоменко В. Д., Полак Л. С., Сорока П. И. и др. – К. : Вища шк., 1979. – 256 с.
19. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах / Шиллинг Г. – М. : Мир, 1976. – 432 с.
20. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. – М. : Наука, 1977. – 552 с.
21. Трайбус М. Термостатика и термодинамика / Трайбус М. – М. : Энергия, 1970. – 504 с.
22. Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров С. А. Основы физики плазмы / Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров С. А. – М. : Атомиздат, 1977. – 384 с.
23. Зимон А. Д. Физическая химия: Учебник для вузов / Зимон А. Д. – М. : 2003. – 317 с.
24. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах / Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. – М. : Наука, 1981. 264 с.
25. Ястржембский А. С. Техническая термодинамика / Ястржембский А. С. – М., Ленинград : госуд. энергетич. изд-во, 1960. – с. 495.
26. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия / Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. – М.: «Металлургия», 1963. – с. 520.
27. Филиппов Ю. В., Попович М. П. Физическая химия / Филиппов Ю. В., Попович М. П. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 400 с.

28. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы / Русанов В. Д., Фридман А. А. – М. : Наука, 1984. – 415 с.
29. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение / Полак Л. С. – М. : Наука, 1979. – 248 с.
30. Гинзбург В. Л. Распространение электромагнитных волн в плазме / Гинзбург В. Л. – М. : Наука, 1967. – 684 с.
31. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. – М. : Наука, 1975. – 304 с.
32. Власов В. В., Покроев А. Г. Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме: Учебное пособие / Власов В. В., Покроев А. Г. – Харьков. : ХГУ, 1987. – 71с.